This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

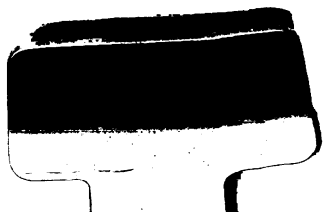
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

General Library System
University of Wisconsin-Madison
728 State Street
Madison, WI 53706-1494
U.S.A.



Die

Akkumulatoren für Elektricität.

Von

Edmund Hoppe.

Zweite, vermehrte Auflage.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1892.

Pierer'sche Hofbuchdruckerei. Stephan Geibel & Co. in Altenburg.

25001
T NN
·H77
6970375

Vorrede.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches im Herbst 1888 hat die Elektrotechnik namhafte Fortschritte gemacht. Viele damals noch sehr streitigen Fragen haben eine abschliessende Antwort, manche dunkele Gebiete wenigstens eine Klärung erhalten. Nicht zum kleinsten Theile gilt das auch von den Akkumulatoren für Elektricität. Ueber die chemischen Vorgänge in den Zellen sind neue wissenschaftliche Resultate beigebracht durch Untersuchungen von Streintz, Cantor, Strecker und anderen; besonders aber sind durch praktische Erfahrungen diese 3 Jahre für die Akkumulatoren gewinnbringend geworden. Die überraschenden Erfolge einzelner Typen lassen darauf schliessen, dass das allgemeine Urtheil über den Nutzen der Sekundärbatterien sich wesentlich zu ihren Gunsten verschoben hat. Freilich giebt's der Zweifler noch genug, und nicht alle, welche die Akkumulatoren verurtheilen, sind durch ihr Interesse voreingenommen. Auch ich stehe objektiv genug, um Mängel zu sehen und Fehler nicht zu verringern. Nur sind nicht immer die Mängel des Betriebes auch Mängel der Akkumulatoren, und nicht für jede elektrische Anlage passt, was für einzelne günstig ist.

Dass bei dem schnellen Fortschritt diese zweite Auflage eine erhebliche Abweichung von der ersten zeigen muss, ist selbstverständlich; die letzte Hälfte des Buches ist nicht nur eine Erweiterung, sondern vielmehr eine fast gänzlich neue Bearbeitung, während im ersten Theile nur Einzelheiten zu

*

25001

korrigiren waren. Bei dem schnellen Arbeiten unserer Tage mag einigen dieser erste Theil, welcher die Vorgeschichte der Akkumulatoren enthält, ganz überflüssig oder doch zu breit erscheinen. Ich kann nur nochmals hervorheben, dass, wenn die in diesem Theile niedergelegten Resultate allgemeiner bekannt gewesen wären, mancher vergebliche Versuch der Herren Erfinder und mancher Irrweg der Forschung vermieden wäre. Darum glaube ich, ist selbst dem rastlosesten Fortschreiten eine gründliche Kenntniss der Geschichte der Forschung kein Hemmschuh, sondern ein Mittel zur Förderung.

Ich hoffe, dass mein Bestreben, den einzelnen Forschern gerecht zu werden, durchweg erfolgreich gewesen ist. Mag auch diese Auflage zur Förderung der Wissenschaft und allgemeineren Würdigung der Akkumulatoren beitragen.

Hamburg, am 1. Februar 1892.

Dr. Edm. Hoppe.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

I. Die Vorgeschichte der Akkumulatoren. 1—99

1. Einleitung S. 1.

A. Elektrolyse und Stromerzeugung im Element 2

2. Erste Entdeckung der chemischen Wirkung des elektrischen Stromes durch Ash und Humboldt S. 2. — **3.** Ritter's erste Beobachtung der chemischen Wirkung des Stromes S. 3. — **4.** Nicholson's und Carlisle's Beobachtung der Zersetzung des Wassers und der Lösungen S. 4. — **5.** Ritter's Nachweis der Zersetzung S. 6. — **6.** Chemische Theorie der Zersetzung S. 6. — **7.** Ritter's Ansicht und seine Konstruktion der Volta'schen Säule S. 7. — **8.** Ritter entdeckt das Spannungsgesetz S. 8. — **9.** Messende Versuche über die Zersetzung S. 8. — **10.** Sekundäre Vorgänge in der Zersetzungszelle konstatirt durch Davy S. 9. — **11.** Kampf um die Wasserzersetzung S. 10. — **12.** Ritter's erste Theorie S. 12. — **13.** Nichtzersetzbarkeit des Wassers durch Erman, Biot, Porret und Daniell nachgewiesen S. 13. — **14.** Die verschiedenen Anschauungen über die Zersetzung S. 14. — **15.** Grotthus' Theorie S. 15. — **16.** Davy's Theorie der Elektrochemie S. 17. — **17.** Berzelius' Theorie S. 19. — **18.** Die elektrochemische Reihe S. 19. — **19.** Ampère's Theorie S. 20. — **20.** Theorie Schweigger's S. 21. — **21.** Theorie Fechner's S. 21. — **22.** Theorien von de la Rive, Becquerel, Pouillet, Riffault und Chompré, Hachette S. 22. — **23.** Theorie Gmelin's S. 23. — **24.** Resultate aus Faraday's Experimenten S. 25. — **25.** Faraday's Definition für den elektrischen Strom S. 26. — **26.** Faraday's Theorie der Zersetzung S. 26. — **27.** Faraday's Bezeichnungsweise S. 27. — **28.** Faraday's Gesetze S. 27. — **29.** Faraday's Ansicht über den Einfluss des Kontakts S. 29. — **30.** Verhältniss der chemischen Aktion zur erzeugten Elektricitätsmenge S. 29. — **31.** Das Gesetz der Erhaltung der Energie für die Stromerzeugung S. 31. — **32.** Die Kontaktkraft nach v. Helmholtz S. 31. — **33.** Kohlrauch's Theorie der Elektrolyse S. 32. — **34.** Daniell's Ansicht und seine Gegner S. 33. — **35.** Magnus' Theorie S. 34. — **36.** Einwände gegen Magnus S. 35. — **37.** Wanderung der Ionen S. 36. — **38.** Hittorf's Erklärungsversuch S. 40. — **39.** Clausius' Theorie S. 41. — **40.** Ozon S. 43. — **41.** Wasserstoffsuperoxyd S. 45. — **42.** Aktiver und inaktiver Wasserstoff S. 46. — **43.** Schönbein's Theorie S. 46. — **44.** Wiedemann's Theorie der Zersetzung S. 48. —

Seite

45. Atomgewichte und Aequivalente der Elemente S. 50. — **46.** Entstehung des Stromes im Element nach Schönbein S. 51. — **47.** Entstehung des Stromes im Element nach Wiedemann S. 53. — **48.** Stromarbeit und chemische Arbeit im Element S. 54.

B. Sekundäre Vorgänge im Element und der Zersetzungszelle . 58

49. Einleitung S. 58.

a) Allgemeine Resultate.

50. Unterscheidung von Polarisation und Uebergangswiderstand S. 58. — **51.** Unterscheidung von zwei Arten der Polarisation S. 59. — **52.** Erste Beobachtungen der Polarisation S. 59. — **53.** Gautherot's Experiment S. 60. — **54.** Ritter's erste Sekundärelemente S. 61. — **55.** Ritter's Ladungssäule S. 62. — **56.** Einfluss der Plattengrösse nach Ritter S. 62. — **57.** Ritter's Theorie der Säulen S. 63. — **58.** Volta's richtige Erklärung S. 64. — **59.** Unipolare Leitung S. 65. — **60.** Uebergangswiderstand S. 66. — **61.** Ohm's Einführung der „Gegenspannung" S. 70. — **62.** Poggendorff's Versuche mit Wechselströmen S. 71. — **63.** Lenz' Untersuchungen S. 73. — **64.** Uebergangswiderstand und Ohm'sches Gesetz S. 74.

b) Gaspolarisation.

65. Lenz' Gesetze S. 75. — **66.** Untersuchungsmethoden S. 76. — **67.** Einfluss der Schaltungsweise S. 78. — **68.** Poggendorff's Wippe S. 80. — **69.** Müller's Kommutator S. 82. — **70.** Gesetze der Gaspolarisation S. 83. — **71.** Einfluss der Elektroden S. 84. — **72.** Einfluss des Elektrolyts S. 86. — **73.** Einfluss des Erwärmens und der Erschütterung S. 87. — **74.** Okklusion der Gase in den Elektroden S. 87.

c) Polarisation durch Veränderung an den Elektrodenplatten.

75. Bildung dauerhafter Ueberzüge auf den Elektroden S. 91. — **76.** Avogadrosche Umkehrung der Polarität S. 92. — **77.** Fechner's Untersuchungen und Erklärung dieser Erscheinungen S. 92. — **78.** Daniell's Polarisationsbatterie S. 95. — **79.** Wheatstone's Untersuchung mit Superoxyd S. 95. — **80.** Sinsteden's Untersuchungen an sekundären Elementen S. 96.

II. Die Konstruktion der Akkumulatoren. 100—177

81. Planté's erste Konstruktion S. 100. — **82.** Planté's Ansichten über den Vorgang im Akkumulator S. 101. — **83.** Planté's Vorschriften zur „Formirung" und Konstruktion der sekundären Elemente S. 102. — **84.** Faure's deutsches Patent S. 105. — **85.** Eintheilung der Akkumulatoren-Konstruktionen S. 108.

A. Akkumulatoren mit reinen Bleiplatten 108

86. Volckmar's Gitterplatte S. 108. — **87.** Der Akkumulator Tommasi's und ähnliche S. 110. — **88.** Die Elwell-Parker Zellen S. 111. — **89.** Der Akkumulator von de Kabath S. 112. — **90.** Der Akkumulator von Pitkin S. 113. — **91.** Der Akkumulator von Schönemann und de Changy S. 114. — **92.** Der Akkumulator von Jones S. 115. — **93.** Der Akkumulator von Bailly S. 115. — **94.** Der Akkumulator

Seite

von Gläsener S. 115. — **95.** Der Akkumulator von Elieson S. 116. — **96.** Verbesserungsvorschläge von Planté und andern S. 117. — **97.** Bandsept's Verfahren S. 118. — **98.** Bildung poröser Bleiplatten S. 119. — **99.** Elastischer Akkumulator Reynier's S. 120.

B. Akkumulatoren mit Bleiverbindungen als Füllmasse . . . 120

100. Swan-Akkumulator S. 120. — **101.** Akkumulatoren mit Kohle S. 121. — **102.** Schwefelblei-Elektroden S. 121. — **103.** Bleischwammplatten S. 122. — **104.** Epstein's Akkumulatoren und ähnliche, das Mangan verwendende S. 124. — **105.** Akkumulatoren mit Quecksilber S. 128. — **106.** Akkumulatoren mit Legirungen S. 129. — **107.** De Khotinsky's Akkumulator S. 130. — **108.** Brush-Akkumulator S. 134. — **109.** Anwendung von Metallsalzen in der Lösung S. 135. — **110.** Tudor-Akkumulator S. 136. — **111.** Anwendung von Mennige in Vermischung mit anderen Substanzen S. 137. — **112.** Elektroden aus reinem Bleisuperoxyd S. 138. — **113.** Aron's Metallodium S. 139. — **114.** Verschiedenartige Träger S. 139. — **115.** Akkumulator Faure-Sellon-Volckmar und ähnliche 142. — **116.** Der Akkumulator von Farbaky und Schenek S. 148. — **117.** Neuere Akkumulatoren mit Füllmasse S. 149. — **118.** Akkumulator Clas und Weyde S. 154. — **119.** Schoop's Akkumulator mit gelatinöser Füllmasse S. 157. — **120.** Akkumulatoren mit eigenartiger Anordnung der aktiven Masse S. 161.

C. Akkumulatoren mit verschiedenartigen oder indifferenten Elektroden 162

121. Akkumulator von Kirchof und Benjamin S. 162. — **122.** Anwendung von Zink S. 163. — **123.** Akkumulatoren mit Kupfer, Eisen und anderen Metallen S. 167. — **124.** Lithanode Platten S. 169. — **125.** Akkumulatoren mit verschiedenartigen Platten und Lösungen S. 170. — **126.** Thermoakkumulator S. 172. — **127.** Patenttabelle S. 172.

III. Wissenschaftliche Untersuchungen über die Akkumulatoren. 178—242

A. Allgemeines 178

a) Der Chemismus.

128. Einleitung S. 178. — **129.** Die Theorie von Gladstone und Triebe S. 178 — **130.** Specifisches Gewicht der Säure S. 182. — **131.** Der Nachweis des Bleisulfats S. 182. — **132.** Aron's Theorie der positiven Platte S. 187. — **133.** Folgerungen für die Behandlung der Akkumulatoren S. 191. — **134.** Theorie von Streintz S. 192. — **135.** Der chemische Vorgang beim Laden und Entladen S. 194. — **136.** Die Chemie der Akkumulatoren ohne Blei S. 198.

b) Der Nutzeffekt.

137. Untersuchung der französischen Kommission S. 199. — **138.** Definition des Nutzeffekt's S. 202. — **139.** Untersuchung von Hallwachs S. 203. — **140.** Aron's Bestimmungen S. 208. — **141.** Der innere Widerstand der Zellen S. 208. — **142.** Einfluss der Gasablagerung S. 215. — **143.** Praktische Folgerungen für die Ladung S. 216. — **144.** Tabelle der Wärmetönung S. 220.

Seite
B. Versuchsresultate an einzelnen Typen 222

a) Die Akkumulatoren der El. Power Stor. Comp.

145. Ausstellungskommission in Wien S. 222. — **146.** Untersuchung von Zacharias S. 222. — **147.** Rühlmann's Angaben S. 223. — **148.** Kohlrausch's Versuche S. 223. — **149.** Ayrton's Prüfung S. 224.

b) Farbaky und Schenek.

150. Untersuchung von v. Waltenhofen S. 227. — **151.** Schenek's Angaben S. 228.

c) Reckenzaun und Julien.

152. Resultate v. Waltenhofen's S. 231. — **153.** Untersuchungen am Julien-Akkumulator S. 232. — **154.** Vergleichende Tabelle S. 233.

d) Elwell-Parker-Zellen.

155. Preece's Untersuchung S. 234.

e) System de Khotinsky.

156. Messungen an den älteren Formen S. 234.

f) Brush-Akkumulatoren.

157. Philadelphia-Certifikat S. 235. — **158.** Higgins' Resultate S. 235.

g) Tudor-Zellen.

159. W. Kohlrausch's Attest S. 236. — **160.** Neuere Verbesserungen S. 237.

h) Lithanode-Zellen.

161. Lea's Resultate S. 239.

i) Huber-Zellen.

162. Weber's Certifikat S. 239.

k) Kupfer-Zink-Akkumulatoren.

163. Die französische Marine-Kommission S. 240.

---

164. Rentabilität und Kapazität S. 241.

IV. Die Verwendung der Akkumulatoren. 243—301

A. Allgemeine Angaben 243

165. Umfang der Verwendung S. 243. — **166.** Wissenschaftliche und medicinische Zwecke S. 245.

a) Aufstellung und Behandlungsweise der Akkumulatoren.

167. Ort der Aufstellung S. 247. — **168.** Art der Aufstellung S. 248. — **169.** Inbetriebstellung der Batterie S. 249. — **170.** Nachfüllen der Flüssigkeit S. 250. — **171.** Reinigen der Zellen S. 251. — **172.** Beseitigen harter Sulfatschichten S. 252. — **173.** Unreinigkeit der Säure S. 253.

b) Schaltung der Batterie.

174. Ladeschaltung S. 254. — **175.** Entladeschaltung S. 255. — **176.** Zellenschalter S. 256. — **177.** Erhöhung der Spannung des Ladestromes S. 260.

Seite

B. Beleuchtungsanlagen 261

178. Bedenken gegen Einführung von Batterien in Centralen S. 261. — **179.** Einschaltung und Bedeutung der Akkumulatoren in Centralen S. 261. — **180.** Centralen mit Batterien S. 265. — **181.** Akkumulatoren mit Wechselstrom S. 267. — **182.** Berechnung der Grösse der Batterie S. 267. — **183.** Centrale mit Unterstationen S. 268. — **184.** Der Akkumulator als Regulator S. 271. — **185.** Betriebssicherheit durch Akkumulatoren S. 272.

C. Akkumulatoren zur Beleuchtung von Fahrzeugen 273

186. Methoden der Beleuchtung S. 273. — **187.** Eisenbahnzugbeleuchtung S. 275. — **188.** Beleuchtung von Wagen S. 280. — **189.** Grubenlampen S. 281.

D. Akkumulatoren zur Bewegung von Fahrzeugen 282

190. Luftballon S. 282. — **191.** Elektrische Boote S. 282. — **192.** Torpedo- und Untersee-Boote S. 287. — **193.** Strassenbahnen S. 288. — **194.** Wagen S. 297.

E. Akkumulatoren zur Metallbearbeitung 298

195. Galvanoplastische Anstalten S. 298. — **196.** Löth- und Schweissverfahren S. 298.

F. Akkumulatoren für Telegraphie 299

197. Die Versuche von Higgins und dem Berliner Hauptamt S .299.

Namen-Register 302

I.

Die Vorgeschichte der Akkumulatoren.

Einleitung.

1. Das Wesen der Akkumulatoren muss in der Polarisation gefunden werden. Freilich nicht in der von Einigen allein als Polarisation angesehenen Anhäufung von Gasen auf den Elektroden eines Elementes oder einer Zersetzungszelle, sondern in der Polarisation im weiteren Sinne des Wortes, wodurch alle die Veränderungen zusammengefasst werden sollen, welche an den Elektroden, die in eine Flüssigkeit getaucht sind, beobachtet werden können beim Durchgang eines Stromes, ob diese Veränderungen von kurzer oder langer Dauer sind. Sollte die durch den Strom hervorgerufene Veränderung nur in einer Ansammlung und Erzeugung von Gasen bestehen, so wollen wir diese mit dem besonderen Namen „Gaspolarisation" bezeichnen, und setzen dabei voraus, dass dieses Gas die Elektrode mehr oder weniger vollkommen bedeckt, um diesen Zustand von der einfachen chemischen Zersetzung des Elektrolyts, bei welcher auch Gas ausgeschieden wird, zu unterscheiden.

Da nun jedes galvanische Element derartige Erscheinungen vermöge der chemischen Wirkung des galvanischen Stromes zeigen muss, so ist ersichtlich, dass die Beobachtung der Polarisation bereits durch die erste Volta'sche Säule ermöglicht war. Und nicht nur die Beobachtung, sondern, da wenige Monate nach der Veröffentlichung der Volta'schen Säule deren chemische Wirkung entdeckt wurde, musste auch die richtige Erklärungsweise bereits am Anfang unseres Jahrhunderts gefunden werden können. In der That liegt der Anfang für die heute so wichtige und verheissungsreiche Anfertigung der Akkumulatoren um etwa 90 Jahre zurück, und in der ganzen Zeit ist, von den verschiedensten Physikern schrittweise weiterarbeitend, die wissenschaftliche Grundlage gegeben, auf welcher fussend die Techniker Apparate erfinden oder zusammenstellen konnten, welche die Aufgabe, elektrische Energie aufzuspeichern und nach Wunsch in bestimmter Stärke zu beliebiger Zeit wieder herzugeben, lösen.

A. Elektrolyse und Stromerzeugung im Element.

2. Es ist von mir früher schon[1]) nachgewiesen, dass die erste Beobachtung der chemischen Wirkung der Volta'schen Säule durch die Geschmacksempfindung, 50 Jahre vor der Erfindung der Säule selbst, von Sulzer in Berlin ausgeführt ist, natürlich aber nicht richtig erklärt werden konnte. Doch noch in die ersten Jahre der Volta'schen Untersuchungen über Galvani's Entdeckung fällt die bewusste und richtig aufgefasste Entdeckung der chemischen Wirkung der Volta'schen Kombination. Gewöhnlich werden ja Carlisle und Nicholson als Entdecker dieser Wirkung angegeben; jedoch, es ist das nicht richtig, und nach der gegenwärtigen Kenntniss sinkt ihr Verdienst um diese Entdeckung ganz bedeutend.

In einem Briefe vom 10. April 1796 schreibt Dr. Ash zu Oxford an A. v. Humboldt: „Meine ganze Aufmerksamkeit ist seit einiger Zeit auf die Metalle selbst gerichtet. Ich wünschte den Veränderungen auf die Spur zu kommen, welche durch Berührung gleichartiger oder ungleichartiger Metalle hervorgebracht werden. Aus einigen Versuchen scheint es mir mehr als wahrscheinlich zu sein, dass sich in den Metallen, die die grösste galvanische Wirksamkeit zeigen, eine bemerkbare chemische Mischungsveränderung ereignet. Legen Sie zwei homogene Zinkplatten mit Wasser befeuchtet auf einander, so dass sie sich in so vielen Punkten als möglich berühren, so werden Sie, wenn die Stoffe recht gleichartig sind, äusserst wenig Wirkung bemerken. Legen Sie aber auf die nämliche Art Zink und Silber zusammen, und Sie werden bald sehen, dass sie einen starken Effekt auf einander hervorbringen. Das Zink scheint sich zu oxydiren, und die ganze Oberfläche der angefeuchteten Silberplatte ist mit einem feinen weissen Staube bedeckt. Blei und Quecksilber wirken ebenso stark auf einander, sowie auch Eisen und Kupfer[2]).“ Humboldt wiederholte diese Beobachtungen, und er ist der erste, welcher die dabei eintretende Wasserzersetzung direkt erhielt, indem er nachwies, dass der Sauerstoff sich zum Zink begebe, und die aufsteigenden Bläschen Wasserstoff enthielten. Er ge-

[1]) Hoppe, Geschichte der Elektricität p. 128.

[2]) A. v. Humboldt, Ueber die gereizte Muskel- und Nervenfaser I, p. 472. 1797.

braucht auch zuerst den Ausdruck „Wasserzersetzung durch den Galvanismus[3])." Dies war der Stand, noch ehe Volta's Spannungsgesetz, ja ehe seine Säule erfunden war, noch ehe durch jene berühmte Akademiesitzung zu Paris vom 7. Nov. 1801 die Aufmerksamkeit der ganzen Welt auf die Vorgänge in der Volta'schen Säule gelenkt wurde.

Es muss noch besonders hervorgehoben werden, dass bei Ash's und Humboldt's Beobachtungen thatsächlich die Polarisation entdeckt wurde; denn es handelt sich nicht um die Wasserzersetzung im gewöhnlichen Sinne, insofern nicht ein Strom durch Elektroden in das Wasser geleitet wurde, sondern der in einer solchen Zink-Wasser-Silber-Kombination entstehende Strom ruft die Zersetzung und theilweise Polarisation in der Kombination selbst hervor.

3. Noch deutlicher und weittragender sind die Versuche Ritter's[4]) aus dem Jahre 1799. Er kannte Humboldt's Experimente und wiederholte sie mit gleichem Erfolge. Jedoch ging Ritter weiter: er legte auf eine mit 6—8 Wassertropfen bedeckte Glastafel, einige Linien von einander entfernt, 2 blanke Stäbe von verschiedenem Metall; das eine Mal verband er sie durch ein drittes querüber gelegtes Stäbchen, das andere Mal nicht; im ersten Falle nennt er die Kette geschlossen, im zweiten offen. Bei gewöhnlicher Temperatur liess er beide Vorrichtungen 4 bis 6 Stunden stehen. Dann zeigte die offene Kette bei den meisten Metallkombinationen zwar eine Oxydation an, aber sehr gering; während in der geschlossenen Kette diese Oxydation sehr intensiv auftrat. In der Regel verwandte Ritter Zink mit anderen Metallen und erhielt stets am Zink das Oxyd. Bei Erwärmung bis auf 80° Réaumur zeigte sich die Zersetzung in sehr kurzer Zeit, in eben so viel Minuten wie vorher Stunden, und der Unterschied zwischen geöffneter und geschlossener Kette trat noch schärfer hervor. Dass bei diesen Vorgängen aber die Elektricität die Ursache sei, und nicht etwa, wie Fabbroni meinte, alles als chemische Erscheinung zu betrachten sei, zeigte Ritter an einem sehr hübschen Versuch, der die Kontaktelektricität oder die elektromotorische Kraft der offenen Kette demonstrirte. Wenn er nämlich beim Kontakt von Zink und Silber die freien Enden an präparirte Froschschenkel

[3]) ib. p. 474.

[4]) Ritter: Gilbert's Annal. Bd. II, p. 80. 1799.

legte, so reichte die Elektricität, wenn er den Froschschenkel nur einseitig berührte, nicht aus, ihn zum Zucken zu bringen; legte er aber eine schwach + geladene Leidener Flasche an das Zink, so zuckte der hier berührende Schenkel heftig; desgleichen der das Silber berührende, wenn dort eine — geladene Flasche angelegt wurde. Damit stellte Ritter den sicheren Beweis der elektromotorischen Kraft bei der Berührung her. Ritter geht aber weiter. Da er glaubt, dass in seinen ersten Versuchen die Elektricität die chemische Wirkung geleistet habe, spricht er die Vermuthung aus, dass die entgegengesetzten Elektricitäten die Grundlage für die chemischen Processe seien, er sagt: „dass diese entgegengesetzten Elektricitäten auch für wirkliche Stimmung chemischer Processe sich ebenso entgegengesetzt verhielten!“ Damit ist Ritter seinen Zeitgenossen weit voraus, er will also den elektro-positiven oder negativen Charakter des Radikals zur Erklärung der chemischen Verbindungen heranziehen. Leider hat er diese Ideen nicht streng durchgeführt. Es ist aber kein Zweifel, dass Ritter der erste war, der eine klare Vorstellung von den chemischen Wirkungen des Stromes und der Polarisation hatte.

4. Erst nachdem Nicholson von dem Briefe Volta's an Sir Joseph Banks vom 20. März 1800 Kenntniss bekommen hatte, worin Volta seine Säule und seinen Becherapparat beschreibt, ging derselbe mit seinem Freunde Carlisle an die Experimente, welche bisher als die erste Entdeckung der Zersetzung des Wassers durch den Strom angesehen wurden. Nicholson und Carlisle[5]) bauten eine Säule aus 17 halben Kronenstücken und ebenso vielen Zinkstücken, durch feuchte Pappe getrennt, auf, verlötheten an dem unteren Silberstück einen Draht und berührten damit das obere Zinkstück. Damit diese Berührung inniger werde, brachten sie auf das Zinkstück einen Tropfen Wasser. Jetzt beobachtete Carlisle, dass an dem eingetauchten Drahtende Bläschen aufstiegen, die Nicholson für Wasserstoff hielt. Um dies zu untersuchen, leiteten sie jetzt von den beiden Polen der Säule Messingdrähte in eine kleine Röhre mit Wasser gefüllt. Jetzt stiegen am Silberpol Bläschen auf, während der Zinkpol dunkelorange und schliesslich schwarz wurde. Bei Fortdauer des Versuches, über $2^1/_2$ Stunden lang, zeigte der obere Draht an seiner Oberfläche Anfangs weiss-

[5]) Journal of natural Philosophy IV, p. 179. 1800. — Gilbert, Annal. d. Physik VI, p. 340. 1800.

liche, nachher erbsengrün gefärbte Wölkchen, die in senkrechten Fäden herabhingen und alsbald herabfielen. Während der Zeit hatte der untere Draht $^1/_{15}$ Kubikzoll Gas entwickelt, welches mit einem gleichen Quantum Luft gemischt bei Annäherung eines brennenden Fadens explodirte. Während aber Ritter für diese im Element selbst auftretende Zersetzung die richtige Erklärung hatte, sagt Nicholson ausdrücklich, dass sie sich keine Erklärung dafür bilden könnten. Als sie die beiden Drähte in ein Gefäss mit Lackmustinktur brachten, zeigte wieder der mit der Zinkplatte verbundene die Oxydation, indem sich in seiner Nähe die Tinktur roth färbte. Jetzt finden auch sie die Polarisation, indem sie bemerken, dass auch in jeder Zelle dieselbe Zersetzung vor sich gehe. Nach 2—3 Tagen habe eine mit feuchten Tuchlappen aufgebaute Säule ihre Kraft verloren, denn das Zink sei an seiner Oberfläche ganz zersetzt und bedürfe zu neuer Wirksamkeit erst des Abfeilens, während der Wasserstoff das Chlornatrium der Kochsalzlösung zersetze und das „Natrum" austriebe, welches an den Kanten der Säule efflorescirte.

Die gleichen Beobachtungen hat auch Gilbert[6]) in demselben Jahre gemacht. Als er seine Säule nach 18 Stunden auseinandernahm, fand er die Zink- und Silberstücke in ihrer Berührungsfläche mit den Pappscheiben stark zersetzt. Auf dem Silber fand er schwarzes Silber- und Kupferoxyd (wegen der Beimischung von Kupfer zum Silber) und an der Zinkfläche fand er weisses Salz auskrystallisirt. Gilbert macht auch auf die grosse Zunahme dieser Zersetzung durch Schliessen des Stromes aufmerksam. Nachdem er seine aus 45 Paaren bestehende Säule einige Zeit durch einen Draht geschlossen, findet er sie ganz unwirksam!

Um die Zersetzung des Wassers wirklich zu zeigen, nahm endlich Nicholson schwer oxydirbare Drähte aus Platin oder Gold und sah nun an beiden Drähten Gas aufsteigen, doch am mit Zink verbundenen Drahte nur halb so viel wie am Silberende. Die beiden Gase wirklich rein aufzufangen gelang ihm nicht, sie waren stets mehr oder weniger gemischt, doch konnte das Vorherrschen des Wasserstoffs am letzteren, des Sauerstoffs am ersteren konstatirt werden. Durch Anwendung von Kupferdrähten in stark verdünnter Salzsäure gelang es Nicholson endlich, auch die Fällung des Kupfers auf der Elektrode selbst darzustellen, indem

[6]) Gilbert, Annal. VII, p. 157. 1801, spec. p. 176.

am negativen Drahtende die Entwicklung des Wasserstoffs aufhörte, statt dessen sich aber Kupfer in Form eines „Metallbaumes" bildete, der nach vierstündiger Stromdauer den ganzen Draht umgab.

5. Sehr mit Recht spricht Gilbert[7]) seine Verwunderung darüber aus, dass die englischen Physiker von dieser Wasserzersetzung solch Aufhebens machen, er meint, sie schienen Ritter's Versuche gar nicht zu kennen. Ich habe im vorigen Paragraphen die Arbeiten von Nicholson und Carlisle im Zusammenhang dargestellt. Es darf aber nicht übersehen werden, dass Ritter[8]) inzwischen schon weiter gegangen war als die Engländer. Er hatte mit der Volta'schen Säule ebenfalls die Zersetzung gefunden, und zwar bei allen möglichen Flüssigkeiten und Lösungen. Er schreibt, dass er Wasserstoff und Sauerstoff einzeln auffange, und dass er sie beide rein erhalte. Ja er hat auch die Probe der wirklichen Wasserzersetzung zuerst gemacht, er leitete beide Gassorten in ein Gefäss, verpuffte sie hier durch den Funken und erhielt so das Wasser wieder, welches er erst zersetzt hatte. Dann sagt er, es gebe keine Flüssigkeit, die nicht unter gehörigen Umständen ihr Gas gebe; er schlug Kupfer nieder aus Kupferauflösungen, Silber aus Silberauflösungen u. s. w., kurz er hat die ganze Erfahrung der Metallfällung bereits gemacht, ehe Cruickshank[9]) seine Experimente über den gleichen Gegenstand anstellte.

6. Vermöge seiner von vorn herein richtigeren Anschauung über die Wirksamkeit der Säule ist Ritter denn auch in der Auffassung dieser chemischen Wirkung erheblich glücklicher als die Engländer, besonders Davy und Wollaston, von denen gleich die Rede sein wird; ja er steht in der Beziehung selbst über Volta. Die Engländer neigten mehr zu der rein chemischen Auffassung, wie sie am entschiedensten von Fabbroni[10]) ausgesprochen ist. Derselbe hatte bereits 1792 der Akademie zu Florenz Mittheilung über die verstärkte chemische Wirkung einer Säure (Wasser) auf die Metalle, wenn zwei verschiedene, sich berührend, eingetaucht wurden, gemacht, doch erst 1799 dieselbe veröffentlicht. Da er zuerst beobachtet hatte, dass Legierungen

[7]) Gilbert's Annal. VI, p. 469. 1800.

[8]) Ritter, Beiträge zur näheren Kenntniss des Galvanismus Bd. I. Jena 1800, speciell p. 111—284.

[9]) Nicholson's Journ. of natural philos. IV, p. 187 und p. 254.

[10]) Journ. de Physique VI, p. 348. 1799. Gilbert, Annal. IV, p. 428. 1800.

schneller oxydirt wurden, als die einzelnen Bestandtheile, so glaubte er jenen Vorgang nur durch chemische Kräfte erklären zu sollen, und meinte, die von Volta gefundene Elektricität sei eine ganz accessorische Erscheinung.

7. Ritter[11]) fasste die Sachlage aber richtiger auf: Bei der Berührung zweier Körper findet an der Berührungsstelle eine „nach einer Richtung bestimmte Aktion" statt, die in der Natur der sich berührenden Körper begründet ist. Diese Aktion ist eine elektrische, aber durch den chemischen Charakter der Berührungskörper bedingt. Dann fährt Ritter fort: „Sich entgegengesetzte Bestimmungsgründe für Aktionen von gleicher Grösse heben einander auf; wenn sie ungleich sind, hebt der schwächere von dem stärkeren soviel auf, als er, der schwächere, beträgt; überhaupt aber gleicht die Grösse der wirklichen Thätigkeit einer galvanischen Kette der Differenz zwischen Grössensumme der nach einer Richtung bestimmten Aktionen und der nach der entgegengesetzten Richtung bestimmten, und ihre Richtung ist die der grösseren von beiden Summen. Ist jene Differenz = 0, d. h. sind beide Summen gleich, so ist auch die Thätigkeit der Kette = 0; ist jene grösser als 0, so drückt das „Um wieviel" die Grösse dieser Thätigkeit aus." Z. B. ist in der Kette: Frosch-Silber-Zink-Frosch-Zink-Silber-Frosch die Thätigkeit = 0, bleibt das letzte Metallpaar fort, so ist sie = Silber-Zink = 1. Für „Frosch" kann dann auch jeder andere flüssige Leiter, z. B. Wasser, gesetzt werden. Wie frei Ritter mit diesen Aktionsgründen rechnete, zeigt folgendes Beispiel. Die Kette sei: Wasser-Eisen-Kupfer-Wasser-Zinn-Silber-Wasser-Magnesiumoxyd-Zink-Wasser-Kohle-Gold-Wasser, dann ist die Kraft = (Zink-Magnesiumoxyd-Aktion + Gold-Kohle-Aktion) — (Eisen-Kupfer-Aktion + Zinn-Silber-Aktion).

Dann findet Ritter zuerst Ketten mit 1 Metall und 2 Flüssigkeiten und zählt eine ganze Reihe solcher Verbindungen auf, worunter die interessanteste ist: Opiumlösung-Kohle-Wasser. Wenn nun auch die Wirksamkeit dieser Ketten nicht so gross ist, als die aus 2 Metallen und 1 Flüssigkeit, so, sagt er, sind sie doch wichtig, um uns gewisse chemische Anomalien zu erklären. Dass Ritter mit dieser Auffassung nicht weit vom Spannungsgesetz

---

[11]) Beweis, dass ein beständiger Galvanismus den Lebensprocess im Thierreiche begleite. Weimar 1798, p. 76 und Gilbert's Annal. VII, p. 431 ff. 1801.

ist, leuchtet ein, es fehlt nur die bestimmte Aussprache. Es ist daher kein Wunder, dass Ritter[12]) der erste war, welcher die Volta'sche Säule vereinfachte, indem er die 2 Endplatten beseitigte. Während nach Volta die Säule so gebaut wurde: Silber-Zink-Wasser-Silber-Zink-Wasser etc. . . Wasser-Silber-Zink; baut Ritter: Zink-Wasser-Silber-Zink-Wasser etc. . . Wasser-Silber. Ihm folgen dann Gilbert[13]) und Böckmann[14]) nach, bis diese Einrichtung sich endlich durch Volta's Spannungsgesetz allgemeine Anerkennung verschaffte.

8. Doch noch ehe Ritter Volta's Spannungsgesetz kannte, nämlich vor der Veröffentlichung des Briefes von Volta an Barth[15]), worin jener die neue Entdeckung des Spannungsgesetzes zuerst ankündigte, ohne sie jedoch auszusprechen, hat Ritter mit diesen „Bestimmungsgründen" die Volta'sche Säule selbst berechnet und seine Konstruktion der Säule damit gerechtfertigt. Ich setze eines der von Ritter durchgeführten Beispiele hierher. Es sei eine aus 2 vollständigen Gliedern Z.W.S.Z.W.S. bestehende Kette durch 2 Golddrähte G mit einer Wasserzersetzungsröhre verbunden, so ist, von letzterer anfangend, die Reihenfolge: W.GZ.W.SZ.W.SG.W. Hier berechnet er so: „Gleichliegende Bestimmungsgründe zu Oxygen und Hydrogen sind GZ und SZ. Ihnen entgegengesetzt liegt SG. GZ besteht aus GS + SZ; GS wird durch SG gerade aufgehoben. Folglich bleiben genau 2 SZ als Wirkungsgrund der Batterie übrig." Das gesperrt Gedruckte enthält das Spannungsgesetz! Volta unterscheidet sich hiervon nur dadurch, dass er Zahlen dabei setzt und, statt vom Gold anzufangen, vom Zink anfängt. Der Brief Ritter's trägt das Datum des 11. Mai 1801[16]). Volta's Brief datirt dagegen erst vom 29. August desselben Jahres, und die wirkliche Publikation des Spannungsgesetzes vom 7. November.

9. Was nun die chemische Wirkung selbst angeht, so habe ich schon angeführt, dass Nicholson weder das Wasserstoffgas noch auch den Sauerstoff rein erhielt. Auch der Versuch Ritter's über das Verpuffen der beiden Gassorten beweist nicht die völlige Zersetzung; in der Richtung sind die messenden Versuche

[12]) Gilb. Annal. VII, p. 373. 1801.
[13]) Gilb. Annal. VII, p. 518.
[14]) Gilb. Annal. VIII, p. 137. 1801.
[15]) Gilb. Annal. IX, p. 381. 1801.
[16]) Gilb. Annal. IX, p. 219. 1801.

Davy's[17]), als die ersten, von Wichtigkeit. Um die Gaserzeugung sicher rein zu bekommen, liess er die Zersetzung nicht in einem Gefäss vor sich gehen, sondern in zwei mit einander durch eine frische Muskelfaser verbundenen. In jedes stülpte er eine 4 Zoll hohe, 1/8 Zoll weite, oben geschlossene und mit Wasser gefüllte Röhre, durch deren oberes Ende ein langer dünner Golddraht reichte. Obwohl er nur destillirtes Wasser anwandte, fand er beide Gase, besonders aber den Sauerstoff, unrein. Er schob das auf die noch im Wasser vorhandene Luft. Darum wiederholte er die Zersetzung mit häufig ausgekochtem, destillirtem Wasser. Als Resultat ergab sich nun auf der einen Seite 56 Maass reines Wasserstoffgas, auf der anderen 14 Maass reiner Sauerstoff. Den Grund für diese zu niedrige Zahl des Sauerstoffs findet Davy richtig in dem „Verschlucken" des Sauerstoffs durch das Wasser. Als er daher das Wasser vor der Zersetzung über Quecksilber mit Sauerstoff geschüttelt hatte, so dass es mit diesem Gase gesättigt war, ergab eine siebenstündige Zersetzung 57 Maass reinen Wasserstoff und 27 Maass reinen Sauerstoff, d. h. nahezu das im Wasser vorhandene Verhältniss.

Unabhängig von Davy machte gleich nachher auch Simon[18]) in Berlin genaue messende Versuche, die sich nicht nur auf Wasser, sondern auch auf Schwefelsäure etc. bezogen. Später hat Simon auch das gleiche richtige Verhältniss durch Wägung erhalten. Er war es ferner, der die gebogenen Glasröhren zuerst zu diesem Versuch anwandte. Nicht nur durch Messungen und Wägung überzeugte sich Simon von der Wasserzersetzung, sondern auch durch chemische Reaktionen; den Sauerstoff wies er durch das Röthen von Lackmustinktur und andere Zersetzungen mit Kalilauge etc. nach, analog den Wasserstoff.

10. Auch mit dem Vorgang in der Säule selbst beschäftigte sich vor allen Davy[19]). Er schloss einen Volta'schen Becherapparat in sich selbst und erwartete hier in jedem Becher die Gasentwickelung, jedoch vergeblich. Die Zinkstreifen wurden freilich oxydirt, doch fand er die Gasentwickelung hier gar nicht und am Silber nur sehr spärlich. Er findet richtig heraus, dass der Wasserstoff an den grossen Silberplatten kondensirt sei. Das führt ihn zu der Verstärkung der Elemente dadurch, dass er

[17]) Nicholson's Journ. of nat. phil. IV, p. 275 u. 326.
[18]) Gilb. Annal. VIII, p. 30. 1801. und X, p. 282. 1802.
[19]) Gilb. Annal. VIII, p. 300. — Nicholson Journal IV, p. 356 u. 527.

das Wasser mit einer Säure oder mit Metallauflösungen (z. B. Eisenvitriol mischt, „welche geeignet sind, das Zink zu oxydiren und den Wasserstoff zu verschlucken". Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass dies der erste Schritt auf dem Wege zu „konstanten Elementen" ist! Ja Davy geht noch weiter, er sagt: lässt die Wirksamkeit (der Säule) nach, weil das Zink sich mit Eisenoxyd überzogen hat, so braucht man nur etwas Säure zur Auflösung hinzuzutröpfeln, um die vorige Wirksamkeit wieder zu erhalten.

Diese Aktion im Element selbst war auf sehr drastische Weise schon etwas früher durch Wilson[20]) gezeigt, der in ein Gefäss mit Wasser ein Gemenge von Zink- und Kupferfeilspänen schüttete; jetzt entwickelte sich Wasserstoff aus dem Becher, in dem die Zinkspäne oxydirt wurden. Das Wasser wurde also durch die Ströme zwischen Kupfer und Zink zersetzt. Desgleichen gehört hierher das Gegenstück zu Fabbroni's Beobachtung (cf. p. 6) von der grösseren Zersetzung der Metalle bei Berührung. Reinhold[21]) beobachtete nämlich, dass Kupfer sowohl in Wasser wie in Luft viel schwerer oxydirt wird, wenn es mit Zink in Berührung ist, als wenn es frei ist, da durch den Strom Wasserstoff auf seiner Oberfläche kondensirt wird.

11. Da es sich in all diesen Versuchen wesentlich um die chemische Wirkung des Stromes handelte, so war die Frage, wie diese Zersetzung zu denken sei, von besonderem Interesse. Man beobachtete an einem Pol das Entstehen des Sauerstoffs, am andern das des Wasserstoffs, beides waren die Bestandtheile des Wassers; es fragte sich aber, ob, wie Ritter[22]) es ausdrückt, diese beiden Bestandtheile, Sauerstoff auf der einen, Wasserstoff auf der andern Seite, vor der Zersetzung ein und demselben Molekül Wasser angehört haben. Dass das nicht der Fall sei, wollte Ritter zeigen, indem er die beiden Wassermassen, welche die Elektroden umgaben, durch eine Schicht Schwefelsäure trennte, von der er mit seiner ursprünglich schwachen Säule glaubte gefunden zu haben, dass sie nicht zersetzt werden könne. Nachdem Henry[23]) und nach ihm Cruickshank[24]) und Davy[25]) ge-

[20]) Nicholson Journ. III, p. 147.
[21]) Gilb. Annal. X, p. 309. 1802.
[22]) Gilb. Annal. IX, p. 265. 1801.
[23]) Nicholson Journal IV, p. 223.
[24]) ib. p. 254.
[25]) ib. p. 275 u. 326.

zeigt hatten, dass weder koncentrirte Schwefelsäure noch auch Salpetersäure der Zersetzung durch einen Strom widerstanden, gab Ritter diesen Versuch preis. In der Sache selbst blieb Ritter bei seiner Meinung. Den gleichen Nachweis wollte Pfaff[26]) durch einen nassen Pfropfen, den er zwischen die beiden Zersetzungszellen als Scheidewand gebracht hatte, liefern; in der einen Zelle fand er an der Elektrode Sauerstoff, in der andern Wasserstoff.

Einen besseren Nachweis für diese getrennte Zersetzung lieferte Davy[27]), welcher die beiden getrennten Wassergefässe, in welche die Elektroden führten, durch zwei Finger seiner Hand leitend verband; kaum hatte er den Schlag bei der Schliessung verspürt, als am Zinkende die Verkalkung (Oxydation), am Silberende die Wasserstoffentwickelung begann, ohne dass an seinen Fingern eine Gasentwickelung stattfand. (Die Polbezeichnung ist nach der ersten Volta'schen Bauart der Säule gemeint.) Das gleiche Resultat fand er mit einer zwischengelegten Muskelfaser, oder einer feuchten Hanfschnur. Auf Grund dieser Versuche glaubte man, dass alles Wasser sich sowohl oxydiren als desoxydiren lasse und dass die Zersetzung des Wassers eigentlich in der Bildung einer Säure einerseits und eines Alkalis andrerseits bestehe. Dass dies nicht richtig sei, sahen sowohl Henry wie auch Ritter ein, ihre Versuche bewiesen ja auch thatsächlich gar nichts, denn abgesehen davon, dass sie nicht mit chemisch reinem Wasser arbeiteten, war die Schwefelsäure Ritter's selbstverständlich nicht gänzlich wasserfrei, und sowohl der Pfropfen Pfaff's, wie die thierische Faser Davy's enthielten Wasser genug, um den Zersetzungsvorgang kontinuirlich zu machen. Dass weder Davy's Methode mit den Muskelfasern, noch auch Pfaff's Methode mit dem Pfropfen richtige Resultate liefern konnten, hat zuerst Simon gezeigt[28]).

Während Monge[29]) jene doppelte Wasserzersetzung mit „surhydrogenirtem" Wasser auf der einen und „suroxygenirtem" Wasser auf der andern Seite annahm, kamen Foucroy, Vauquelin und Thenard zu der Hypothese[30]), dass am Oxygen-

[26]) Gilb. Annal. VII, p. 364. 1801.
[27]) l. c.
[28]) Gilb. Annal. VIII, p. 41 und IX, p. 274; X, p. 297.
[29]) Magazin encyclopédique Ann. 6me. T. VI, p. 375. An. 9.
[30]) ib. p. 371.

drahte das Wasser wirklich zersetzt, aber der Wasserstoff von hier durch ein Fluidum, welches sie „Galvanique" nennen, nach der andern Elektrode gebracht werde. Die Theorie Monge's ist auch von Parrot unabhängig von jenem aufgestellt; durch Versuche mit den an den Elektroden vorhandenen Wassermassen glaubt er bewiesen zu haben, dass die eine Seite über-, die andere unteroxydirt sei. In Bezug auf die galvanischen Ketten hat er die Meinung, dass die Oxydation der Platten die Ursache, nicht die Wirkung der Elektricität sei[31]).

12. Diesen Versuchen gegenüber muss es überraschen, dass Ritter bereits auf dem richtigen Wege ist, den er freilich selbst wieder verlassen hat. Er sagt[32]): Am Oxygendraht wird wirklich Wasser zersetzt, das Atom Hydrogen, das im ersten Augenblicke dieser Zersetzung in unmittelbarer Nähe des Oxygendrahtes entsteht, entzieht dem unmittelbar an diesem Punkte liegenden, eben noch unzersetzten Atom Wasser sein Oxygen und macht damit Wasser, während das hierbei freigewordene Hydrogen auf ähnliche Weise auf das folgende dritte Wasseratom, das Hydrogen dieses ebenso auf das vierte u. s. w. wirkt, bis endlich zuletzt an das Wasseratom die Reihe kommt, welches mit dem sogenannten Hydrogendrahte unmittelbar zusammenstösst und nun in der Leitungslinie kein neues Wasseratom neben sich findet, daher es frei bleibt und als Hydrogen bleibend auftritt. Einem ersten Strahle solcher Wirkung folgen dann kontinuirlich andere, und so käme dann recht begreiflich zuletzt die Summe von Oxygen und von Hydrogen zu Stande, die man in der That erhält.

Leider hat Ritter diese Hypothese nicht beibehalten, er glaubte in dem Versuch mit der Schwefelsäure einen Beweis zu haben, dass sich die Zersetzung von einem Drahte nicht bis zum andern fortpflanze, und doch hatte er ein Experiment, welches ihm diese Meinung von dem Schwefelsäureexperiment hätte unwahrscheinlich machen müssen. Ritter nahm nämlich zwei Röhren mit Wasser, die er unter einander durch einen Golddraht verband, in jede der Röhren steckte er einen zweiten Golddraht und verband diese beiden mit den Polen der Säule. Jetzt beobachtete

---

[31]) Gilb. Annal. XII, p. 49. 1803. Vergleiche auch Simon's Ansicht: Gilb. Annal. VIII, p. 32; IX, p. 337; X, p. 282.

[32]) Gilb. Annal. IX, p. 281. Die erste Andeutung, aber nicht so klare Durchführung, dieser Hypothese findet sich schon: Voigt's Magazin für das Neueste. Bd. II, p. 380 und 381. 1800.

er, wie nicht nur an diesen beiden Drähten im einen Gefäss Sauerstoff, im andern Wasserstoff gebildet wurde, sondern wie auch an den in das Wasser hineinragenden Enden des Verbindungsdrahtes im ersten Gefäss Wasserstoff, im zweiten Sauerstoff entstand[33]). — Wie dem aber auch sei, soviel steht jedenfalls fest: Ritter hat zuerst jenen richtigen Gedanken über den Vorgang der Zersetzung gehabt. Ich füge noch hinzu, dass bereits in derselben Arbeit Ritter die Menge des zersetzten Wassers als ein Maass für die Stärke des Stromes ansieht, und sagt, je weiter die Drähte von einander stehen, um so weniger Gasentwickelung findet statt, aber um so schwächer ist auch die ganze Wirksamkeit der geschlossenen Säule. Auch glaubt Ritter, dass bei sehr weiter Entfernung der Drähte, wo die Gasentwickelung nicht mehr konstatirt werden kann, nicht etwa der Strom ganz aufgehört habe, oder die Zersetzung nicht mehr stattfinde, sondern er sei nur so schwach, dass man das wenige Gas nicht mehr beobachten könne.

13. Wir wollen zunächst die Theorie dieser Wasserzersetzung, oder besser der chemischen Wirkung, zu Ende bringen, um uns dann dem Vorgange in der Säule selbst wieder zuzuwenden. Die nächsten Versuche, Klarheit über diese chemische Aktion zu gewinnen, beschäftigen sich noch mit dem Wasser, obgleich bereits in dieser ersten Zeit nachgewiesen wurde, dass das Wasser in reinem Zustande überhaupt nicht zersetzt werden könne. Erman[34]) hat dies ganz bestimmt ausgesprochen. Seine Versuche lehrten ihn: „je reiner das Wasser ist, desto geringer ist sein Leitungsvermögen, und mit diesem Leitungsvermögen steht die Intensität der chemischen Wirkung in geradem Verhältniss". Dementsprechend fand er das dem + Pol zugewandte Ende einer Wassersäule an der Oberfläche + elektrisirt, das andere negativ. Die Verfolgung dieser statischen Ladung bei andern schlechtleitenden Körpern führte Erman später zu seiner unheilvollen Theorie unipolarer Leiter. Gleichzeitig mit ihm war auch Biot[35]) zu dem Resultat gekommen, dass Wasser den Strom schlecht leite und die Zersetzbarkeit mit der Leitungsfähigkeit eng zusammenhänge. Auch er macht auf den Unterschied zwischen der Durchleitung des Stromes und der Oberflächenladung aufmerksam.

---

[33]) Voigt's Magaz. II, p. 381 f. 1800.

[34]) Gilb. Annal. X, p. 1. 1802.

[35]) Vorlesung im National Inst. 26 Thremid. a. 9. (14. Aug. 1801.) Gilb. Annal. X, p. 24. 1802.

Durch die Arbeiten Davy's, von denen gleich die Rede sein wird, war diese Eigenschaft des Wassers mehr in Vergessenheit gerathen, bis Porret 1816[36]) dieselbe wieder nachwies und gleichzeitig die interessante Beobachtung machte, dass das Wasser (und jede nicht zersetzbare Flüssigkeit) einen mechanischen Transport erfährt. Porret theilte den Zersetzungsapparat durch eine thierische Membran, und fand, dass beim Durchgang eines galvanischen Stromes an der negativen Elektrode ein Ueberdruck entstand; hier stieg die Wassersäule erheblich, während sie auf der + Elektrodenseite sank.

Die ausführlicheren Versuche über die Zersetzungsfähigkeit des Wassers stellte erst Daniell[37]) an, indem er nachwies, dass bei den Lösungen von Salzen nicht das Wasser zersetzt werde, sondern nur die Beimischungen. Aus diesen Untersuchungen hat die Chemie, speciell die der Salze, die weiteste Förderung erfahren. Daniell ist z. B. der erste, welcher durch die Natur der Ionen nachweist, dass schwefelsaures Natron nicht aufzufassen sei als SO_3 NaO, sondern als SO_4 Na, und dass die Zersetzung in einen primären und sekundären Vorgang, letzterer aus der Wirkung des Wassers bestehend, zu trennen sei. Später sind diese Resultate über die Nichtzersetzbarkeit des Wassers vielfach bestätigt, es ist nicht nöthig, sie weiter zu verfolgen. Wir werden, je nachdem die zu besprechenden Untersuchungen das Wasser als Elektrolyten aufführen, Wasser als Beispiel beibehalten, es ist ja leicht, statt des Wassers einen analogen, wirklich elektrolytischen Körper, wie z. B. Jodkalium oder dergleichen einzusetzen.

14. Nach jener Arbeit Ritter's, die wir oben erwähnt haben, finden wir die Physiker in drei Heerlager gespalten. Die einen sind die Chemiker, welchen nach Fabbroni's Vorgang die Elektricität nur als ein Produkt der chemischen Thätigkeit erscheint. Da zersetzt sich das Wasser durch die Affinität mit den Metallen, und dabei wird Elektricität erzeugt. Dieser chemischen Richtung huldigten besonders die Engländer unter Wollaston's[38]) Führung; sie gingen darin so weit, dass selbst der Versuch, das Wasser durch die Elektricität der Elektrisirmaschine zu zersetzen, welcher zuerst Ritter gelang, nach ihm Wollaston,

---

[36]) Ann. of philos. Juli 1816. cf. Pogg. Ann. XII, p. 618.
[37]) Phil. Trans. 1839 I, p. 97; 1840 I, p. 209.
[38]) Gilb. Annal. XI, p. 105. 1802. Phil. Trans. 1801. p. 427.

v. Marum etc., ebenso erklärt wurde, indem Wollaston die Erregung der Elektricität an der Maschine auf die Oxydation des Kienmayer'schen Amalgams zurückführt. Als Beweis führt er das Versagen der Maschine in „kohlensaurem Gas", oder bei Anwendung von Silber- oder Platinamalgam an. Zu dieser Zersetzung hatten Wollaston und v. Marum Funken von dem Konduktor angewendet, während Ritter Zink- und Platinelektroden mit dem positiven und negativen Konduktor der Maschine verbunden hatte.

Die zweite Gruppe umfasst die, welche ein besonderes Elektricum annahmen, nach Art der oben erwähnten Franzosen. Dies besorgte den Transport der Zersetzungsprodukte. Speciell dachte man sich zwischen dem Elektricum und dem Wasserstoff eine Art Wahlverwandtschaft: es tritt vom Zink das Elektricum in die Flüssigkeit, reisst den Wasserstoff an sich und transportirt ihn bis zur negativen Elektrode, beim Uebertritt in dies Metall lässt es den Wasserstoff frei zurück. Diese Anschauung hat die Franklin'sche Theorie zur Grundlage und fand bei den Anhängern derselben weite Verbreitung, besonders durch Biot's Vertheidigung[39]).

Die dritte Gruppe bildeten die, welche, wie Ritter es schliesslich wollte, eine Oxydirung und Hydrogenisirung des Wassers annahmen, dies selbst aber nicht als zersetzt ansahen, und damit in Gegensatz traten zu der chemischen Analyse des Wassers, sowie zu den messenden Versuchen, besonders zu denen eines Simon[40]).

15. Ritter's erste hypothetisch ausgesprochene Idee (§ 12) fand weder bei ihm noch seinen Zeitgenossen Anklang. Ritter selbst, welcher mittlerweile Mitglied der Akademie in München wurde, schied allmählich ganz aus der Reihe der Physiker aus und wurde spekulativer Naturphilosoph, wie das treffend in Pfaff's Kritik über sein Buch „Das elektrische System der Körper" offen ausgesprochen ist[41]). Dafür aber wurde Davy[42]) durch seine Versuche zu jener Idee zurückgeführt, und er besonders war es, der diejenige Theorie der Wasserzersetzung (chemischen Wirkung) des Stromes zur Herrschaft brachte, die mit einigen Modalitäten noch heute in Geltung ist. Doch schon vor Davy war diese Idee

---

[39]) Gilb. Annal. X, p. 24. 1802.
[40]) Gilb. Annal. X, p. 282. 1802.
[41]) Gilb. Annal. XXVIII, p. 223. 1808.
[42]) Phil. Trans. 1807, p. 1. Die Abhandlung wurde am 20. Nov. 1806 als Bakerian Lecture vor der Royal Soc. gelesen.

von Herrn v. Grotthuss[43]) ausgesprochen und angewandt worden. Nachdem Grotthuss zahlreiche Versuche über Zersetzung von Metalllösungen, Schwefelsäure, Salpetersäure etc. vorgeführt, giebt er eine Theorie der Zersetzung, wozu er als Beispiel Wasser wählt. Es seien a, b, c, d, f die Reihe der Wassermoleküle zwischen den Polardrähten, bei a sei der Oxygen-, bei f der Hydrogenpol. Nun nimmt er an, dass der Oxygenpol das Oxygen anziehe und das Hydrogen abstosse aber der Hydrogenpol letzteres anziehe und ersterrs abstosse; dadurch wird am Oxygenpol das Oxygen des Moleküls a angezogen und dessen Hydrogen abgestossen. Dies Hydrogen des a findet indess sogleich wieder Oxygen, das ihm aus dem Wassertheilchen b entgegenkommt, und vereinigt sich mit demselben zu Wasser. Auf gleiche Weise verbindet sich der freie Wasserstoff des b mit dem entgegenkommenden Sauerstoff des c zu Wasser etc. Das Entgegengesetzte findet bei dem negativen Polardrahte statt, der durch seine Anziehung des Hydrogen und Abstossung des Oxygen die Wirkung des positiven Pols unterstützt. Es werden also nur die elementarischen Wassertheile zersetzt, die an den Spitzen der Polardrähte sich befinden, während alle übrigen in der Mitte liegenden bloss wechselseitig ihre Principien, aus denen sie zusammengesetzt sind, verwechseln, ohne ihre Natur zu ändern. Diese Theorie wandte Grotthuss auch auf Lösungen an und wollte dadurch auch die Entstehung der Metallniederschläge, besonders die Dendriten erklären. Später hat Grotthuss[44]) diese Theorie noch einmal ausführlich dargelegt und mehr Anklang gefunden, denn seine erste Abhandlung wurde von den damaligen Physikern abgelehnt. Sie enthält übrigens die Grundlage der Davy'schen Theorie vollständig. Ob Davy dieselbe kannte, lässt sich nicht behaupten; da Grotthuss' Arbeit im Aprilheft der Annales de Chimie 1806 abgedruckt ist, Davy's Vorlesung aber im November desselben Jahres stattfand, ist die Kenntniss nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich; denn dass Davy sie nicht erwähnt, beweist bei der allgemeinen englischen Sitte nichts. Uebrigens leidet Davy's Verdienst dadurch nicht. Wenden wir uns jetzt seiner Arbeit zu.

---

[43]) Theod. Grotthuss, Mém. sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. Rom 1805. Ann. de chimie. T. 58, p. 54. 1806. Gehlen's Journal f. Chemie etc. Bd. V, p. 810. 1808.

[44]) Physisch-chemische Forschungen I. Nürnberg 1820. p. 115.

16. Zunächst zeigt Davy, dass bei der Wasserzersetzung nicht Salpetersäure oder Salzsäure, überhaupt keine Säure auf der einen Seite erzeugt werde und auf der anderen kein Ammoniak, kein Alkali, sondern dass reines Wasser nur in Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt werde: dass die Zersetzung von Salzlösungen aber ein zusammengesetzter Process sei, und dass die an den Elektroden auftretenden Zersetzungsprodukte die Bestandtheile des Salzes seien. Auf den hierbei nachgewiesenen Transport der Ionen komme ich später. Die Erklärung des Vorganges giebt Davy mit folgenden Worten[45]): „Der Wasserstoff, die alkalischen Substanzen, die Metalle und gewisse Metalloxyde werden von den negativ elektrisirten Metallflächen angezogen und von den positiv elektrisirten Metallflächen zurückgestossen; dagegen werden der Sauerstoff und die Säuren von den negativ elektrisirten Metallflächen abgestossen, und diese anziehenden und zurückstossenden Kräfte sind energisch genug, um die gewöhnlichen Wirkungen der Wahlverwandtschaft zu zerstören oder zu hemmen. Es ist das Natürlichste, anzunehmen, dass die anziehenden und zurückstossenden Kräfte von Theil zu Theil derselben Art wirken, so dass diese Theile in der Flüssigkeit eine Leitung bilden, und dass dadurch das Hinüberführen bewirkt wird, das durch sehr viele Thatsachen bewiesen ist. In dem Falle, wenn Wasser oder Auflösungen von Neutralsalzen die ganze Kette einnehmen, ist es möglich, dass, wenn ihre Bestandtheile geschieden werden, eine ganze Folge von Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen durch die Flüssigkeit hindurch stattfindet." Dies zeigt Davy an mehreren Beispielen, in welchen ihm die Ueberführung der Ionen von einer Elektrode zur andern nicht gelingt, sondern die Zersetzungsprodukte in der Mitte sich vereinigen. Dann fährt er fort: „Aus diesen allgemeinen Erscheinungen des Zersetzens und Hinüberführens erklärt es sich ohne Schwierigkeit, auf welche Art der Sauerstoff und der Wasserstoff sich getrennt aus dem Wasser entwickeln. Der Sauerstoff eines Wassertheilchens wird von der positiven Metallfläche angezogen, der Wasserstoff abgestossen, umgekehrt zieht die negative Metallfläche den Wasserstoff des Theilchens an und stösst den Sauerstoff ab. Im Mittelpunkt des flüssigen Bogens muss daher nothwendig eine neue Verbindung zwischen den zurückgestossenen Materien vor sich gehen, einerlei

[45]) Gilb. Annal. 28, p. 38. 1808.

ob eine Reihe von Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen von einer der elektrisirten Metallflächen zur andern stattfindet, oder ob die Theilchen der äussersten Punkte allein wirksam sind."

Im Anschluss an Volta's Beobachtungen der Berührungselektricität, welche Davy auch auf Flüssigkeiten, Alkalien und Erden ausgedehnt hatte, geht Davy[46]) nun weiter und spricht allen verschiedenen Körpern einen bestimmten, elektrischen Charakter zu, da, wenn sie in der Berührung positiv oder negativ werden, sie diesen Charakter auch bei Verbindungen behalten; doch treten diese elektrischen Kräfte nur in Bezug auf andere Körper in Wirksamkeit. So ist Sauerstoff in Bezug auf Metalle mit einem negativen, Wasserstoff mit einem positiven Vermögen versehen. Das lässt sich durch experimentelle Prüfung ausdehnen auf ganze Kategorien; dann sind alle Säuren dem Sauerstoff, alle Alkalien dem Wasserstoff analog. Diese elektrischen Kräfte der Elemente wirken nun nicht nur bei der Zersetzung durch den Strom, sondern auch bei chemischen Verbindungen; sie erklären die Wahlverwandtschaften. Denn wenn zwei Körper sich gegen einen dritten gleichartig elektrisch verhalten, so sind sie doch durch den Grad der Kraft, mit der sie jenen anziehen oder abstossen, verschieden und es erklärt sich daraus, wie eine Verbindung gelöst, und eine neue geschaffen wird. Analog erklären sich auch dreifache Verbindungen aus dem entgegengesetzten Verhalten zweier Körper, die auf einen dritten anziehend, wenn auch in verschiedenem Grade, wirken.

Dieser Anschauung gemäss wird nun die Kraft der entgegengesetzten Elektricitäten bei der Zersetzung durch den Strom von den Polflächen nur bis zu einer bestimmten Entfernung wirken, und auch in Röhren, deren halbe Länge diese Wirkungsgrenze noch nicht erreicht, wird in der Mitte eine neutrale Schicht vorhanden sein. Dementsprechend ist auch die bei chemischen Verbindungen auftretende Erwärmung nichts Anderes, als was die Elektricität beim Durchgange durch feste Körper ebenfalls liefert. Der ganze galvanische Strom ist danach so aufzufassen, dass die elektrischen Kräfte das Gleichgewicht aufheben, die chemischen Veränderungen aber dasselbe wieder herstellen. — Davy ist also von einem Anhänger der Fabbroni'schen Theorie zu einem entschiedenen Gegner derselben geworden. Die Anwendungen, welche er von seiner neuen Theorie auf organische Körper macht,

[46]) Phil. Trans. l. c. Gilb. Annal. 28, p. 161. 1808.

interessiren uns hier nicht, sie sind auch nicht im Einklang mit späteren Untersuchungen.

Davy ist hiernach der Schöpfer der Theorie, wonach die Elemente in elektropositive und elektronegative Radikale getheilt werden, d. h. der elektrischen Theorie der Chemie. Bis auf den heutigen Tag anerkannt ist aber der Nachweis, dass alle Moleküle des Elektrolyten zwischen den Elektroden gleichmässig an der Zersetzung theilnehmen. Desgleichen ist das Resultat Davy's, dass das Elektrolyt selbst einen Transport erfährt, von allgemeiner Gültigkeit. Ich habe darum Davy's Arbeit ziemlich ausführlich besprechen müssen.

17. Die Idee Davy's, dass alle chemischen Verbindungen auch als Resultate der elektrischen Eigenschaften der Radikale aufzufassen seien, dass die Elemente also immer einen bestimmten elektrischen Charakter hätten, musste bald auf Widerspruch stossen. Daher sehen wir Berzelius[47]) eine andere Auffassung vertreten. Nach ihm entsteht die positive und negative Elektricität an den Radikalen erst bei ihrer Verbindung, so zwar, dass das Radikal zunächst neutral ist, sobald aber ein anderes sich mit ihm chemisch verbindet, wird jedes von beiden in bestimmtem Sinne elektrisch, wie wenn Kupfer und Zink sich berühren. Es begiebt sich also die positive Elektricität nach dem einen Radikal, die negative nach dem andern. Dieser Vorgang lässt sich dann nur so deuten, dass jedes Radikal von positiver und negativer Elektricität gleichviel besitzt, in der Berührung wird dann bei jedem eine Art frei, beim ersten positive, beim zweiten negative, und die das Molekül bildenden Radikale bleiben mit entgegengesetzter Elektricität behaftet. Bei dem Wasser würde also in der ursprünglichen Bildung desselben aus Wasserstoff und Sauerstoff ersterer sein Quantum negativer, letzterer sein Quantum positiver Elektricität als freie Elektricität verloren haben, und es bleibt im Wassermolekül das H positiv, das O negativ.

18. Bei weiterer Durcharbeitung dieser Anschauung kam Berzelius[48]) dann auf eine elektrochemische Reihe, in welche er alle Elemente so einordnete, dass bei einer chemischen Verbindung eines vorhergehenden mit einem folgenden ersteres negativ, letzteres positiv würde. Es war diese Reihe also der

[47]) Schweigg. Journ. VI, p. 120. 1812.
[48]) Gilb. Annal. 42, p. 45. 1812, und Lehrbuch der Chemie 1843, p. 118.

Volta'schen Spannungsreihe nachgebildet, und der Versuch hierzu war damals ganz natürlich. Man hatte ja auch für die Reibungselektricität sogenannte Reibungsreihen aufgestellt. Das negativste Radikal war danach der Sauerstoff, dem schloss sich Schwefel, Selen, Stickstoff, die Salzbildner u. s. w. an, und am positiven Ende figurirten die Alkalien. Es hängt das eng zusammen mit dem damaligen Stande der Chemie, wo Säure und Basis die entgegengesetzten Charaktere waren, die verbunden das Salz bildeten. Erst durch Daniell's Untersuchungen über die Zersetzung des schwefelsauren Natron und analoger Körper wurde diese Ansicht definitiv beseitigt und für das Salz blieb als richtige Zusammensetzung übrig: das Metall einerseits und der ganze übrige Atomenkomplex andererseits. Es soll nebenbei erwähnt werden, dass hierbei auch, wie ich glaube zuerst, Daniell[49]) die Theorie der Wahlverwandtschaften durch die Substitution ersetzte. — Dass die Berzelius'sche Reihe nicht aufrecht erhalten werden kann, war durch diese Daniell'sche Untersuchung bereits klar gestellt, in vollem Umfange wurde sie erst durch Hittorf[50]) beseitigt, indem erstens nicht alle nach dieser Reihe möglichen binären Verbindungen herstellbar sind, und ferner nicht alle binären Verbindungen, die existiren, direkt ohne Einwirkung von Nebenzersetzungen zersetzbar sind. Als sicher kann nur gelten, dass der Sauerstoff stets als elektronegatives Radikal, die Metalle und der Wasserstoff als positive Radikale auftreten, wie Faraday nachgewiesen hat. —

19. Nahe verwandt mit diesen Anschauungen ist die Theorie Ampère's[51]), welche er in einem Briefe an van Beck äussert. Danach befinden sich die Moleküle der Körper in einem sich gleich bleibenden, elektrischen Zustande, der von ihrer Natur abhängt; ein Sauerstofftheilchen z. B. ist stets in elektronegativem Zustande, zersetzt dadurch das umgebende neutrale Fluidum, stösst die negative Elektricität zurück und zieht die positive an, welche um dasselbe eine Art Atmosphäre bildet, die die negative Elektricität des Theilchens gebunden hält und sie dadurch am freien Hervortreten in ihrer Wirkung nach aussen hindert. Ein Wasser-

[49]) Pogg. Annal. Ergänzungsband I. 1840. p. 565.

[50]) Pogg. Annal. 89, p. 177. 1853; 98, p. 1. 1856; 103, p. 1. 1858; 106, p. 317 und p. 513. 1859.

[51]) Journal de Phys. 1821, p. 450. Die Uebersetzung des franz. Textes ist nach Fechner gegeben.

stofftheilchen dagegen, welches beständig positiv ist, ist mit einer Atmosphäre negativer Elektricität umgeben. Ebenso befinden sich alle Körper, welche sich zur Säure neigen, im Fall des Sauerstoffs, alle, welche sich zur Alkalität neigen, im Fall des Wasserstoffs. Da das elektrische Fluidum, welches die Theilchen jedes Metalls umgiebt, wegen ihrer verschiedenartigen Beschaffenheit in verschiedenen Verhältnissen, aus positiver und negativer Elektricität zusammengesetzt ist, wird das Fluidum, welches die Atmosphäre der Theilchen des einen Metalls bildet, sich zum Theil mit dem Fluidum der Atmosphäre des andern Metalls zu verbinden streben, und da diese Atmosphären solcher Gestalt partiell verschwinden, so werden nun die den Theilchen eigenthümlichen Elektricitäten aufhören, gebunden zu sein, und sofort sich nach aussen wirksam äussern. — Dass diese Theorie aus demselben Grunde wie die Berzelius'sche unhaltbar ist, leuchtet ein.

20. Der Vollständigkeit wegen möchte ich auch die Theorie Schweigger's[52]) erwähnen, wonach die Theilchen der Körper polar elektrisch sind. Diese Polarität soll von der Temperatur abhängig sein und mit ihr geändert werden, nach Art der Krystallelektricität. Während es Schweigger gelingt, wohl die Adhäsion und Cohäsion der Körper so zu begründen, ist er in Bezug auf die chemische Wirkung wenig glücklich.

21. Von grösserer Wichtigkeit ist die Theorie Fechner's[53]). „Jedes Atom ist neutral elektrisch, wenn aber zwei verschiedene, z. B. Wasserstofftheilchen und Sauerstofftheilchen, in sehr kleinen Abstand von einander kommen, so geht derselbe Process zwischen ihnen vor sich, wie bei der Berührung von Zink und Kupfer. Es vereinigt sich nämlich ein Antheil positiver Elektricität des Sauerstoffs und negativer Elektricität des Wasserstoffs in dem sehr kleinen Zwischenraume zwischen beiden (Feuererscheinung bei der chemischen Verbindung), wodurch beide Theilchen respektive mit entgegengesetzten Elektricitäten geladen zurückbleiben, und sich vermöge derselben bleibend anziehen und festhalten (chemische Verwandtschaft), da der Einfluss, der sie entgegengesetzt elektrisch hält, nämlich die Berührungsnähe, fortdauert. Sie würden sogar vermöge dieser Anziehung zur absoluten Berührung kommen

---

[52]) Schweigger's Journal 5, p. 57; 39, p. 214; 40, p. 237.

[53]) Fechner's Lehrbuch der Elektricität III, p. 372 und Pogg. Annal. 44, p. 37, 1838.

(welche man doch nach den neueren atomistischen Ansichten nicht annimmt), wenn nicht ein anderer, thatsächlich in den Körpern vorhandener, repulsiver Einfluss (Wärme?), welcher mit der Nähe der Körpertheilchen an Wirksamkeit in stärkerem Verhältnisse zunimmt als die anziehenden Kräfte, bei einem gewissen Abstande Gleichgewicht hervorbrächte." Es tritt hier also keine freie Elektricität auf, und das ist ein Vorzug vor Berzelius. Ein Vorzug, den die Theorien beider vor der Davy's haben, ist der, dass der Scheidungs- respektive Wiedervereinigungs-Process der positiven und negativen Elektricität durch alle zwischen den Elektroden liegenden Molekule gleichmässig fortgeht, und dadurch die Gleichheit der Stromintensität innerhalb der Zersetzungszelle und in der metallischen Leitung ausgesprochen ist.

22. Dieser Forderung genügt auch nicht die von de la Rive[54]) und Becquerel[55]) vertretene Ansicht, die in Frankreich viel Anhänger fand, und die scheinbar aus der Theorie Biot's über das „Galvanique" entstanden ist. Jene nehmen an, dass, wenn eine binäre oder ternäre Verbindung direkt vom Strom zersetzt wird, die Zersetzung in der Weise geschehe, dass für ein Aequivalent Elektricität (d. h. für die Elektricitätsmenge, welche eine Unze Wasser zersetzt) ein Aequivalent des elektronegativen Elements oder des sauren Bestandtheils der Verbindung sich zum positiven Pol begiebt, und die entsprechende Menge des elektropositiven Elements oder basischen Bestandtheils zum negativen.

Noch weniger mit den Thatsachen in Uebereinstimmung ist Pouillet's Ansicht[56]), dass bei der Zersetzung des Goldchlorids (und somit aller Metallsalze) der positive Pol ohne zersetzende Wirkung bleibe, alle chemische Kraft dagegen im negativen Pol liege, dass dieser das Gold aufnehme, das Chlor dagegen durch eine Reihe successiver Zersetzungen und Wiederherstellungen dem positiven Pol zur Ansammlung zusende. Pouillet wurde zu dieser Ansicht gebracht durch die Beobachtung, dass eine Goldlösung, in eine U-förmige Röhre gebracht, welche in der Krümmung etwas verengt war und in ihren weiteren Theilen die Elektroden aufnahm, auf der Seite der negativen Elektrode ihres Goldes beraubt war, im positiven Schenkel dagegen ihren ursprünglichen Goldgehalt behielt.

---

[54]) Annal. de Chim. et de Phys. 28, p. 201. 1825.
[55]) Annal. de Chim. et de Phys. S. III, T. 11, p. 162 u. p. 257. 1844.
[56]) Compt. rend. 1845, 26. Mai. Pogg. Annal. 65, p. 474.

Dahin gehört auch die frühere Theorie von Riffault und Chompré[57]), welche den Strom in einen positiven, von der positiven Elektrode nach der negativen, und einen negativen, in entgegengesetzter Richtung, zerlegt dachten, und nun meinten, der negative Strom sammle die Säuren und führe sie zum positiven Pol, der positive Strom aber besorge den Transport der Basen in entgegengesetzter Richtung; zum Ueberfluss behaupteten sie sogar, der positive Strom sei stärker als der negative.

Endlich schliesst sich Hachette[58]) der früheren Ansicht Monge's an, dass die positive wie die negative Elektricität für sich zersetzend wirken, und die Wirkung der einen nicht nothwendig mit der der andern zusammenfalle, die eine erzeuge Sauerstoff, die andere Wasserstoff, aber die Wirkungen brauchen nicht gleichzeitig zu geschehen. ——

23. Während so Hypothesen an Hypothesen gereiht wurden, die den damals bereits bekannten Experimenten widersprachen, hat Gmelin[59]) die alte Grotthuss'sche Anschauung in etwas modificirter Form wieder aufgenommen. Er sagt: „Es giebt zwei elektrische Flüssigkeiten, die mit Affinität gegen einander begabt sind und aus deren Vereinigung Wärme entsteht. Die wägbaren Stoffe haben sowohl Affinität gegen einander, als auch gegen die beiden Elektricitäten. Jeder einfache wägbare Stoff hält eine grosse Menge positiver oder negativer Elektricität chemisch gebunden; die sogenannten elektronegativen Stoffe, die Anionen, halten positive Elektricität gebunden, die elektropositiven Stoffe, Kationen, halten dagegen negative Elektricität. Bei der Verbindung eines Anions mit einem Kation vereinigt sich zugleich die positive Elektricität des ersteren mit der negativen des letzteren zu Wärme." — Daneben giebt es auch noch Wärme durch rein chemische Vorgänge; es sind also nicht, wie nach der chemischen Theorie, die elektrischen Aktionen durchaus identisch mit den chemischen. Zu diesen rein chemischen Wirkungen gehören die Zersetzungen durch Wärmezufuhr, oder durch Hinzutreten eines wägbaren Stoffes, freilich spielen die den Molekülen zukommenden Elektricitäten hierbei auch eine Rolle, doch giebt es

---

[57]) Annal. de Chim. 1807. T. 63, p. 83.

[58]) Annal de Chim. 1832. T. 51, p. 73.

[59]) Pogg. Annal. 44, p. 1, 1838. Handbuch d. theor. Chemie I, p. 187, 3. Aufl.

dabei keine Erzeugung von Elektricität, indem die positive Elektricität des einen Zersetzungsproduktes sofort von dem andern gebunden wird, oder umgekehrt.

Die galvanisch-chemische Wirkung ist dagegen so zu erklären: die Affinität des Zinks zum Sauerstoff bewirkt, dass sich die Sauerstoffatome des zunächstliegenden Wassers dem Zink zukehren, um sich an möglichst vielen Punkten mit dem Zink zu vereinigen. Diese Stellung der Atome des Wassers pflanzt sich vom Zink bis zum Kupfer fort. Während sich nun das nächstliegende Sauerstoffatom mit dem Zink zu Zinkoxyd vereinigt, tritt das freigewordene Wasserstoffatom zu dem Sauerstoffatom des nächstgelegenen Wassertheilchens, und so geht es durch die ganze Reihe, bis das letzte Wasserstoffatom am Kupfer frei wird. In demselben Augenblick bewirkt die Affinität des Zinks zum Sauerstoff eine allgemeine Drehung der Wassertheilchen um 180° etc. Dabei glaubt Gmelin, dass die Drehungen abwechselnd bald nach oben, bald nach unten erfolgen, so dass die Wasserstoffatome sich in Schlangenlinien um einander drehen. Das am Kupfer frei werdende Wasserstoffatom erhält die zu seinem Bestande nöthige negative Elekricität durch die metallische Schliessung hindurch von dem Zink, welches bei seiner Verbindung mit Sauerstoff seine Affinität zur negativen Elektricität verliert, oder, was dasselbe ist, der Wasserstoff erhält aus dem Kupfer die negative Elektricität und die positive des Kupfers begiebt sich zum Zink, während dessen negative zum Kupfer geht.

Wir sehen, bei dieser Theorie ist das treibende Motiv die chemische Affinität, aber sie ist nicht identisch mit den elektrischen Kräften, es liegt darin nicht nur die Erklärung der chemischen Wirkung, sondern gleichzeitig die der Stromerzeugung im Element. Denn dasselbe, was in der Zersetzungszelle vor sich geht durch die Ladung der Elektroden mit positiver und negativer Elektricität, geht in dem Stromelement durch die verschiedenen Charaktere der beiden Metalle vor sich. Gmelin kommt in Folge dessen auch zu dem Satze: „Der elektrische Strom geht nicht eigentlich durch die Flüssigkeit, sie ist nur scheinbar leitend, weil sie in der Zersetzung fortwährend die hinzuströmenden Elektricitäten absorbirt.“ Oder die Flüssigkeiten leiten die Elektricität nur insofern sie zersetzt werden. Damit nähert sich Gmelin der Anschauung Faraday's.

24. Auf die Einzelheiten der langen Faraday'schen Untersuchungen[60]) einzugehen, kann hier nicht Aufgabe und Ziel sein. Wir haben uns mit den vorzüglichsten Resultaten und mit seiner Theorie zu beschäftigen. Faraday beginnt seine elektrolytischen Untersuchungen mit der Feststellung des Einflusses von Aggregatzustand und Wärme auf das Leitungsvermögen, vor allem dient ihm Wasser und Eis als Beobachtungsmaterial. Er findet dabei die schon bekannten Thatsachen, z. B. die Nichtleitungsfähigkeit des Eises, bestätigt. Dann wendet er sich den Experimenten zu, die wesentlich schon Davy ausgeführt hatte, diese freilich ergänzend und berichtigend. Es ist nämlich zu beachten, dass Davy eine Zeit lang seine oben dargelegte Meinung aufgegeben hat; während er z. B. 1801 schon geschmolzenes Aetzkali etc. leitend fand und zersetzte, spricht er 1812 die Meinung aus[61]), dass die Anwesenheit von Wasser bei der Zersetzung durchaus nothwendig sei und dass wesentlich dieses die Zersetzung bedinge. Später (1826) ist er freilich zu der ersten Ansicht zurückgekehrt[62]). Faraday zeigt durch sorgfältige Versuche, dass das Wasser durchaus nicht die Zersetzung bedinge, sondern nur ein Beispiel, wie viele andere binäre Verbindungen, sei für die Zersetzung. Er findet auch, dass das Wasser eigentlich im geringeren Grade zersetzt werde und schlechter leitend sei, als viele, ja die meisten andern Verbindungen, allein Erman's Resultate scheint er nicht gekannt zu haben und wird in dieser Beziehung von Daniell überholt (cf. oben § 13). Darauf wendet sich Faraday gegen die Ansicht, dass die Zersetzung von den Elekroden ausgehe; indem er zeigt, dass die Zersetzung freilich von dem Hindurchgehen des Stromes abhänge, aber von der Art, wie er in das Elektrolyt gelangt, ganz unabhängig sei, dass die chemische Kraft des Stromes überall dieselbe sei, dass die Menge der Zersetzung lediglich von der Menge der durchgehenden Elektricität

[60]) Faraday's elektrolytische Untersuchungen finden sich in seinen Experim. researches. Serie IV, V, VI, VII, VIII, XII, XIII, XIV, XVI, XVII und sind in Pogg. Annal. Bd. 31, p. 225 u. 237; Bd. 32, p. 401; Bd. 33, p. 149, 301, 316, 433, 481, 506; Bd. 35, p. 1 u. 222; Bd. 47, p. 46; Bd. 48, p. 515; Ergänzungsband I, p. 249 u. 276; Bd. 52, p. 149, 158, 163, 547; Bd. 53, p. 552 reproducirt. Ich werde die hauptsächlichsten Stellen besonders citiren, nicht aber jeden Satz, obwohl ich dieselben nicht genau in der Reihenfolge Faraday's anführen werde.

[61]) Elements of chemical Philos. 1812, p. 169.

[62]) Phil. Trans. 1826, p. 406.

abhänge, dass die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit gerade so gross sei, wie die Zersetzungsfähigkeit, dass die Summe der chemischen Zersetzungen für jeden Querschnitt eines zersetzt werdenden Leiters von gleichförmiger Beschaffenheit, welche Entfernung auch der Querschnitt von den Polen (Elektroden) habe, stets konstant sei, vorausgesetzt, dass die Intensität des Stromes dieselbe bleibe, und dass jener Querschnitt alle Theile des durch den Leiter gehenden Stromes umfasse.

25. Wie dies zu Stande kommt, lässt sich mit Hülfe mancher Hypothesen zu erklären versuchen, allein die Hypothesen sind wesentlich abhängig von der, welche man über den Strom selbst macht. Keine der chemischen Wirkungen entscheidet über die Streitfrage zwischen der unitarischen und dualistischen Ansicht von der Elektricität, es ist daher nicht nöthig, sich auf eine der beiden zu stützen. Ueberhaupt perhorrescirt Faraday die leicht materialistisch aufgefasste Ausdrucksweise von einem elektrischen Fluidum. Ein elektrischer Strom lässt sich nach ihm am besten auffassen als „die Achse einer Kraft, die nach entgegengesetzten Richtungen genau gleich starke, aber entgegengesetzte Wirkungen ausübt[63])." Später hat er diesen Gedanken so ausgesprochen: „Ich werde das Wort Strom als Ausdruck für einen gewissen Zustand und eine gewisse Beziehung von als wandernd vorausgesetzten Kräften gebrauchen." Es soll aber mit dem Wort Strom ja nicht an etwas fliessendes gedacht werden, es ist von der Vorstellung eines Fluidums, auch wenn man es imponderabel nennt, durchaus abzusehen[64]).

26. Der Vorgang der chemischen Zersetzung lässt sich dann mit Faraday's Worten so darstellen: Es scheint, dass der Effekt hervorgebracht wird durch eine in Richtung des elektrischen Stromes ausgeübte innere Korpuskular-Aktion, und dass sie herrührt von einer Kraft, die entweder der gewöhnlichen chemischen Affinität der vorhandenen Körper hinzutritt oder dieser Richtung verleiht. Der sich zersetzende Körper kann betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche in dem Laufe des elektrischen Stromes liegen, zu der Endwirkung beitragen; und dadurch, dass die gewöhnliche chemische Affinität

---

[63]) Exp. research. S. V, § 517. An axis of power having contrary forces, exactly equal in amount, in contrary directions. cf. Pogg. Annal. Bd. 32, p. 431.

[64]) Exp. research. S. XIII, § 1617.

durch den Einfluss des elektrischen Stromes, parallel seinem Laufe, in der einen Richtung verringert, geschwächt oder theilweise neutralisirt, und in der andern verstärkt und unterstützt wird, geschieht es, dass die verbundenen Theilchen eine Neigung haben, entgegengesetzte Wege einzuschlagen. So hängt der Effekt wesentlich von der entgegengesetzten chemischen Affinität ab. Dabei muss dann vorausgesetzt werden, dass die Atome der elektrolytischen Moleküle auch an und für sich eine Wirkung auf die Atome benachbarter Moleküle ausüben, so z. B. äussert ein Wasserstoffatom eines Wassertheilchens auf die Sauerstofftheilchen benachbarter Moleküle auch eine anziehende Wirkung, nur nicht von der gleichen Stärke, wie auf das, womit es zu Wasser verbunden ist, und die Wirkung des Stromes bezieht sich dann auf die Abänderung eben dieses Verhältnisses; so ist denn die Ansammlung der Zersetzungsprodukte an den Elektroden nicht Folge einer von den letzteren ausgeübten Anziehung, sondern vielmehr Folge einer Ausstossung seitens der in Zersetzung begriffenen Massen. Bei Faraday liegt also der Schwerpunkt der Erklärung im Elektrolyt selbst und dessen chemischen Kräften.

27. Ich habe schon immer von Elektroden, Elektrolyt etc. gesprochen, es muss aber beachtet werden, dass diese Bezeichnungen erst von Faraday eingeführt sind[65]). Danach heissen die Substanzen oder vielmehr die Flächen, durch welche der Strom in den zu zersetzenden Körper, das Elektrolyt, eintritt, die Elektroden, die Eintrittsfläche heisst Anode, die Austrittsfläche Kathode; die Zersetzungsprodukte heissen Ionen, dasjenige, welches sich zur Anode begiebt, Anion, das, welches zur Kathode geht, Kation. Diese Faraday'sche Bezeichnungsweise hat sich ja allgemein eingebürgert, nur pflegen wir nicht die Flächen des Eintritts und Austritts Elektroden zu nennen, sondern die Körper, durch welche es geschieht, selbst.

28. Gewisse Anomalien, z. B. die Eigenthümlichkeit, dass Zinnchlorür sehr leitend und leicht zersetzbar, Zinnchlorid dagegen beides nicht ist, veranlassten Faraday zu untersuchen, ob es ein Gesetz gebe, welches die Zersetzbarkeit in eine bestimmte Beziehung zu den Aequivalenten der Elemente bringe. Zunächst ergiebt sich ihm für Wasser der Satz, dass, wenn man dasselbe dem elektrischen Strome unterwirft, eine Menge

[65]) Exp. research. S. VII, §§ 662—665.

von ihm zersetzt wird, die genau der durchgegangenen Elektricitätsmenge proportional ist. Auf diesem Satze beruht die Messung des Stromes durch die Voltameter oder, wie Faraday sie nennt, Volta-Elektrometer.

Obgleich dieser Satz ursprünglich nur für die Wasserzersetzung behauptet ist, zwingen Faraday doch die zahlreichen Untersuchungen an anderen binären Verbindungen, ihn als allgemein gültig auszusprechen[66]) in der Form, dass die chemische Kraft eines elektrischen Stromes direkt proportional ist der absoluten Menge von hindurchgegangener Elektricität. Die Resultate seiner Beobachtungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Ein einzelnes, mit keinem anderen verbundenes Ion geht zu keiner Elektrode, es ist indifferent gegen den Strom.

2. Wenn ein Anion mit einem Kation im richtigen Verhältniss verbunden ist, so werden beide wandern, das eine zur Anode, das andere zur Kathode, es muss also stets, wenn ein Ion zu einer Elektrode geht, ein anderes zur anderen gehen.

3. Unter Körpern, aus denselben zwei Ionen zusammengesetzt, giebt es nur einen Elektrolyten, gemäss dem Gesetz, dass die elementaren Ionen nur in gleich viel elektrochemischen Aequivalenten und nicht in Multiplis derselben zu den Elektroden gehen.

4. Ein für sich nicht zersetzbarer Leiter wird auch in Verbindungen nicht zersetzt, sondern kann nur als ein Ion wirken und als Ganzes zu einer Elektrode gehen, er kann aber durch eine sekundäre, rein chemische Aktion zersetzt werden.

5. Die Natur der Elektroden, vorausgesetzt nur, dass sie leitend sind, bewirkt keinen Unterschied in der elektro-chemischen Aktion, weder in deren Art noch deren Grad, aber einen starken Einfluss hat sie vermöge sekundärer Aktion auf den Zustand, in welchem die Ionen zuletzt erscheinen. Daher kann man die Ionen unter Umständen im verbundenen Zustand auffangen, wenn sie im freien nicht behandelbar sein würden.

6. Eine Substanz, welche als Elektrode sich ganz mit dem an ihr entwickelten Ion verbindet, ist selbst ein Ion, und verbindet sich in dergleichen Fällen in der durch ihr elektro-chemisches Aequivalent vorgestellten Menge.

---

[66]) Exp. research. S. VII, § 821.

7. Zusammengesetzte Ionen sind nicht nothwendig zusammengesetzt aus elektro-chemischen Aequivalenten einfacher Ionen.

8. Elektro-chemische Aequivalente sind immer übereinstimmend, d. h. stets die nämliche Zahl, und sind gleich den gewöhnlichen chemischen Aequivalenten. Z. B. das Aequivalent des Bleies ist 103,5, ob es vom Sauerstoff, Jod oder Chlor getrennt wird[67]).

Ich habe diese Sätze ziemlich ausführlich hergesetzt mit den Worten Faraday's, weil sie die Grundlage der gesammten Elektrochemie sind, und damit die Grundlage aller Erscheinungen in den Akkumulatoren. Dieselben Gesetze gelten auch für Lösungen, überhaupt für alle Zersetzungen durch den Strom. Ich mache aber nochmals darauf aufmerksam, dass, obgleich Faraday sehr wohl die sekundären von den primären Wirkungen schied, und wiederholt auf die Nothwendigkeit dieser Unterscheidung aufmerksam macht, obgleich er durch seine Versuche auf die geringe Zersetzbarkeit des reinen Wassers gekommen ist, er doch ausdrücklich betont, dass die Wasserzersetzung primär, nicht sekundär sei. Erst Daniell bewies den Satz, dass in wässrigen Lösungen der Strom nur durch das gelöste Salz gehe, nicht auch durch das Wasser, sondern dass diese Zersetzung sekundär sei.

29. Für Faraday war die Folge aus jenem Aequivalentgesetz, dass er den Strom lediglich als das Produkt chemischer Aktionen ansah, anfangs freilich ohne leugnen zu wollen, dass der metallische Kontakt oder der Kontakt der verschiedenen leitenden Substanzen etwas mit der Entstehung des Stromes zu thun habe; jedenfalls sollte aber doch der Strom lediglich durch die chemische Aktion unterhalten werden.

Später giebt Faraday den Kontakt ganz preis, indem er den Kontakt nur zum Stromschluss nothwendig erachtet. Er sagt: „Der Kontakt hat nichts mit der Erzeugung des Stromes zu thun“ (S. VIII. § 915), und an anderer Stelle: „Ich bin jetzt für die Meinung de la Rives' und glaube, dass in der Volta'schen Säule der blosse Kontakt nichts zur Erregung des Stromes beiträgt (S. XVI. § 1801).

30. Die gleiche Menge Elektricität, welche nöthig ist, um eine bestimmte Zersetzung hervorzurufen, wird bei der durch chemische Aktion bewirkten Zersetzung gewonnen, und man kann direkt sagen: die äquivalenten Gewichte der Körper sind einfach diejenigen Mengen von ihnen, welche gleiche Elektricitätsmengen

---

[67]) Exp. research. S. VII, §§ 826—836.

oder gleiche Elektricität besitzen[68]). Diese Gleichheit von chemischer Aktion und elektrischer geht so weit, dass die letztere geradezu als direkte Folge der ersteren erscheint und mit ihr ganz fest verbunden ist. Das sagt z. B. der Satz: „Wenn die chemische Aktion, welche einen Strom in der einen Richtung erzeugt hat oder erzeugen konnte, umgekehrt oder vernichtet wird, wird auch der Strom umgekehrt oder vernichtet[69])." — Die Elektrolyse ist danach eine nothwendige Folge der chemischen Konstitution, und die Wirkung der Elektricität bei derselben ist vergleichbar mit der, welche Faraday für alle Dielektrica, d. h. zur Erklärung der Influenz, lehrt, sie besorgt hier nur einen Polarisationszustand; man kann daher auch sprechen von dem negativen und positiven Pol des Elektrolyts[70]).

Eine ganz analoge Ansicht hatte übrigens schon 1802 Heidmann in einer Arbeit, die sonst viel Unrichtiges enthält, ausgesprochen mit dem Satz: dass die Dauer der Wirkung und der Erregung einer elektrischen Flüssigkeit (des elektrischen Stromes) gleich sei der Dauer der Zersetzung des Wassers und der Oxydation der Metalle in jeder Schicht, und dass daher auch hier die Elektricität als blosses Produkt dieser chemischen Veränderungen anzusehen sei[71]).

Es ist Angesichts der neuesten Anwendung der Akkumulatoren zur Erzeugung stärkster Ströme wohl nicht uninteressant, dass der geistvolle Faraday schon hofft und glaubt, „dass bei geschickter Behandlung der chemischen Aktion wir in den Stand gesetzt werden, die Kraft der Batterien so zu erhöhen, dass sie mehr als tausendmal stärker sind, als die uns gegenwärtig zu Gebote stehenden[72])."

Noch etwas ist es, was Faraday gleichfalls zuerst ausspricht: es lässt sich bei einem Elektrolyt und bei bestimmten Elektroden nicht der Vorgang der Zersetzung ohne Weiteres voraussagen, da sehr viele sekundäre Wirkungen die theoretisch erwarteten primären vollständig verdecken können. Daraus folgt, dass jede einfache Substanz mit den verschiedenen Elektroden besonders untersucht werden muss. Wir werden jedoch auf die Einzelheiten der

---

[68]) Exp. research. S. VII, § 869.
[69]) Ser. XVII, § 2040.
[70]) Ser. XII, § 1345.
[71]) Gilb. Annal. 10, p. 52. 1802.
[72]) Ser. VII, § 873.

Untersuchungen nur bei den für die Akkumulatoren benutzten Erscheinungen eingehen.

31. Ein Moment darf nicht ausser Acht gelassen werden, was zur vollen Würdigung der Faraday'schen Verdienste und besonders zum Verstehen seines Leugnens der beim Kontakte entstehenden Elektricität nothwendig erscheint. Faraday's Untersuchungen fallen in die Zeit unmittelbar vor Auffindung des Gesetzes der Erhaltung der Kraft, und er ist als ein Vorläufer dieser Naturanschauung zu betrachten. Er suchte ein Aequivalent für die grosse Arbeitsleistung des Stromes zu finden. Die Kontakttheorie konnte diese in der damaligen Fassung gar nicht geben, denn es war nicht abzusehen, wie durch die Berührung zweier Körper eine scheinbar unerschöpfliche Quelle von Kraft gewonnen werden könne. Das rechtfertigte Faraday's Ableugnen der Contaktkraft und sein Bemühen, das Volta'sche Experiment auf Grund chemischer Vorgänge an der Berührungsstelle zu erklären. Sehen wir von diesem Irrthum ab, so ist für die Dauer des Stromes aber die Faraday'sche Anschauung durch alle späteren Versuche gerechtfertigt, und sie ist direkt das Ergebniss der Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie auf die Ströme, was sich heute am kürzesten darstellen lässt durch den Satz: „der Wärmewerth der im Element statthabenden Zersetzungen ist gleich dem Wärmewerth der Summe aller vom Strom geleisteten Arbeiten."

Es ist gegen diese Behauptung nicht etwa der Einwand zu machen, dass der Induktionsstrom auch chemische Zersetzung liefern könne, wie Poggendorff es thut[73]). Denn die zur Erzeugung jenes gelieferte Arbeit ist in der Maschine vorhanden; wo aber durch mechanische Mittel keine Arbeit geleistet wird, da ist eben die chemische Arbeit im Element nothwendig, wenn Strom entstehen soll.

32. Die Frage: wie nun eigentlich der Strom selbst konstituirt wird, ist von Faraday nicht beantwortet, und daran hinderte ihn die Nichtberücksichtigung der Kontaktkraft. Wie diese in den Rahmen der Faraday'schen Anschauung unterzubringen ist, lehrt am besten v. Helmholtz[74]). Hält man daran fest, dass die Leiter zweiter Klasse, die zersetzbaren Leiter, eben deshalb der Spannungsreihe nicht folgen, weil sie den Strom nur leiten, insofern sie zersetzt werden, so lässt sich die Kontaktkraft nur auf

[73]) Pogg. Annal. Bd. 44, p. 644. 1838.

[74]) v. Helmholtz, Ueber die Erhaltung der Kraft. Berlin 1847, p. 46 ff. Gesammelte Abhandl. I, p. 48.

anziehende und abstossende Kräfte zurückführen. Es lassen sich alle Erscheinungen in Leitern erster Klasse (Metallen) herleiten aus der Annahme, dass die verschiedenen chemischen Stoffe verschiedene Anziehungskräfte haben gegen die beiden Elektricitäten, und dass diese Anziehungskräfte nur in unmessbar kleinen Entfernungen wirken, während die Elektricitäten auf einander dies auch in grösseren thun. Danach besteht die Kontaktkraft in der Differenz der Anziehungskräfte, welche die der Berührungsstelle zunächst liegenden Metalltheilchen auf die Elektricitäten dieser Stelle ausüben, und das elektrische Gleichgewicht muss eintreten, wenn ein elektrisches Theilchen, welches von dem einen zum anderen übergeht, nichts mehr an lebendiger Kraft verliert oder gewinnt.

Es hat sehr lange gedauert, ehe diese Anschauung von dem Wesen der Kontaktelektricität sich in die Theorie der Stromerregung eingebürgert hat, erst in Wiedemann's später zu besprechender Darstellung ist das Gesetz der Erhaltung der Kraft auch in diesem Punkte ganz zur Geltung gekommen. Ich bemerke dabei, dass die Erklärung der Strombildung in einem Element durchaus zusammenfällt mit der der Elektrolyse, wie schon von Ritter (l. c.) nachgewiesen war.

33. Zunächst wenden wir uns den weiteren Versuchen zu, die Elektrolyse zu erklären. Kohlrausch[75]) sieht die Natur der binären Verbindungen so an: Als die Bestandtheile des Wassers sich chemisch verbanden, hat eine Zerlegung ihrer neutralen Elektricitäten stattgefunden. Der Wasserstoff gab eine gewisse Menge $-q$ seiner neutralen Elektricität an den Sauerstoff, und dieser eine Menge $+q$ (respektive q^1) seines positiven Theiles an jenen ab. Das Wasserstoffatom hat also einen Ueberschuss von $+2q$ positiver Elektricität, das Sauerstofftheilchen dagegen $-2q$ als freie Elektricität. Soll nun das H-Atom getrennt werden und unelektrisch bestehen, so muss es die abgegebene Menge $-q$ wieder aufnehmen und $+q$ abgeben, dies muss also an den Elektroden stattfinden, d. h. an der Elektrode muss dem Wasserstoff $-q$ zugeführt werden, dem Sauerstoff an der entgegengesetzten $+q$, durch den Draht strömt also fortwährend $\pm q$. Wenn nun im Elektrolyten die Ionen in ihrer Bewegung die Elektricitätsleitung bewirken, so wandern hier ja $+2q$ und $-2q$. Daraus müsste man also den Schluss ziehen, dass die Intensität des Stromes im Elektro-

[75]) Pogg. Annal. Bd. 97, p. 392. 1856.

lyten doppelt so stark sei, wie in der metallischen Schliessung. Das Experiment lehrt aber, dass das nicht der Fall ist, so entsteht die Schwierigkeit, dies zu erklären. Diese Erklärung liefert Kohlrausch (l. c. p. 564), indem er betont, dass bei der Zersetzung ja das H-Atom allein von einem Molekül zum andern wandert, also hier nur + 2 q bewegt wird, auf derselben Strecke aber nicht gleichzeitig auch das O-Atom mit — 2 q geht, sondern dies bewegt sich ebenfalls allein, bis es mit dem Wasserstoff wieder vereinigt ist. Auf den einzelnen Wegstrecken hätten wir uns also bald — 2 q nach der einen, bald + 2 q nach der entgegengesetzten Richtung bewegt zu denken. Nun ist ein Strom — 2 q, nach einer Seite bewegt, genau dasselbe wie + q und — q gleichzeitig nach entgegengesetzten Richtungen; daher ist die Stromstärke im Elektrolyt dieselbe wie in der festen Leitung.

Einen Vorwurf, welcher dieser Theorie gemacht ist, dass dieselbe nur in Verbindung mit einer bestimmten Anschauung über das Wesen der Elektricität anwendbar sei, der nämlich, dass es ein positives und negatives elektrisches Fluidum gebe, kann ich nicht als gerechtfertigt ansehen. Wenngleich die Darstellung so eingerichtet ist, dass sie dieser Vorstellung entspricht, so ist dieselbe doch auch auf alle andern Anschauungen unter entsprechender Aenderung der Bezeichnungsweise übertragbar. Aber die Schwierigkeit, welche diese Theorie hat, liegt in der Annahme der freien Elektricität in den Molekülen und darin, dass in dem Elektrolyten freilich nicht die doppelte Stromstärke besteht, wohl aber die doppelte elektromotorische Kraft thätig sein müsste; denn es handelt sich dabei stets um die Wirkung von + 2 q und — 2 q.

34. Ich habe seiner Zeit (§ 18 u. 13) schon angegeben, dass Daniell der erste war, welcher in Lösungen allein die Zersetzung der Salze durch den Strom annahm, die Zersetzung des Wassers oder des Lösungsmittels aber erst durch sekundäre Wirkungen erklärte. Gegen seine Auffassung machte man besonders geltend, dass die dadurch geforderten Atomkomplexe wie SO_4, welches er unter dem Namen Oxysulphion einführte, nicht nachweisbar existirten. Daniell und mit ihm Miller[76]) nahmen darum an, dass diese theoretisch eingeführten Atomkomplexe von selbst an der positiven Elektrode zerfielen, so dass das Nichterscheinen der-

[76]) Philos. Transactions. 1844. p. 1.

selben nicht auffällig sei. Derselben Meinung waren auch Buff[77]), de la Rive in seinem Lehrbuch und E. Becquerel[78]). Die Zusammenfassung der Ergebnisse der zahlreichen Versuche des Letzteren in dem Hauptsatz seiner Theorie haben wir schon in § 22 angegeben. So wenig diese Theorie die Erklärung der Stromerzeugung befriedigend giebt, ebenso wenig erklärt sie die hier besprochenen Anomalien.

35. Wesentlich gegen die Anschauung Daniell's wendet sich Magnus[79]), dessen Theorie freilich durchaus nicht den Thatsachen entspricht; wir geben daher nur seine Resultate. Aus seinen Experimenten mit Lösungen, welche mehrere Metallsalze enthielten, folgert er: Sind mehrere Salze in derselben Flüssigkeit enthalten, so zersetzt der Strom bei einer gewissen Intensität nur eines derselben. Ebenso wird, wenn ein Salz, in Wasser gelöst, zur Elektrolyse angewandt wird, bei einer gewissen Stromstärke nur das Salz, aber nicht das Wasser zersetzt. Es giebt daher für jeden zusammengesetzten Elektrolyten eine Intensitätsgrenze, bei welcher nur der eine seiner Bestandtheile zersetzt wird. Die Grenze selbst entspricht daher dem Maximum von Elektricität, welches an diese Substanz übergehen kann, oder dem Maximum dieser Substanz, das bei unverändertem Elektrolyten und unveränderten Elektroden in einer gegebenen Zeit zersetzt werden kann. Die Grenze ist abhängig von der Grösse der Elektroden, von der Zersetzbarkeit der verschiedenen Bestandtheile des Elektrolyten und von dem Verhältniss, in welchem sich diese finden. Die Entfernung der Elektroden ist bei gleicher Intensität gleichgültig. Die Leitung der Elektricität durch den Elektrolyten und die dabei stattfindende Zersetzung lässt sich auf die Verteilung der Elektricität auf isolirten Leitern zurückführen. (Annäherung an Faraday's dielektrische Ladung.) Es bedarf stets derselben Kraft, um eine einfache Substanz aus einer Verbindung, sei sie binär oder mehrfach zusammengesetzt, zu lösen. — Um das Faraday'sche Gesetz auch mit den Erscheinungen an Chlorüren und Chloriden von Zinn und Kupfer etc., wo nämlich aus den Chlorüren doppelt so viel Metall als aus den Chloriden ausgeschieden wird, und mit der Zersetzung der Jodsäure in Einklang zu bringen, nimmt

---

[77]) Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. 85, p. 1.
[78]) Annal. de Chim. et de Phys. S. III, t. 11, p. 162 u. 257.
[79]) Pogg. Annal. Bd. 102, p. 1. 1857.

Magnus an, dass die chemischen Aequivalente andere seien wie die galvanischen — praktisch bezieht sich dieser Unterschied dann freilich nur auf die angegebenen Verbindungen — so soll Jodsäure chemisch $J + 5\,O$ sein, die galvanischen Aequivalente aber $\frac{1}{5}J + O$ etc.

Dass Magnus hiermit die Vermeidung der doppelten Zersetzung erreicht habe, wird sich nicht behaupten lassen. Da er die direkte Zersetzbarkeit des Salzes experimentell bestätigt, aber doch die sekundäre Zersetzung des Wassers nicht zugeben will, bleibt ihm für die Erklärung der Zersetzung der Lösungen nur folgende Anschauung übrig[80]): Stellt man sich eine Lösung eines Salzes, z. B. von schwefelsaurem Kupferoxyd vor, die wenig Salz im Verhältniss zum Wasser enthält, so kann man unmöglich annehmen, dass die Theile des Salzes einander unmittelbar berühren, sondern es liegen zwischen ihnen stets eine Anzahl Wassertheilchen. Man kann sich die Zersetzung dann nach folgendem Schema denken:

$$-E \,|\, H_2OH_2OH_2O\,(CuO + SO_3)\; H_2OH_2OH_2O\,(CuO + SO_3) \,|\, +E.$$

Der Wasserstoff an der negativen Elektrode entweicht, der dadurch freie Sauerstoff verbindet sich mit dem H_2 des nebenliegenden Wassertheilchens etc., bis der Sauerstoff des letzten Wassertheilchens mit dem Metall (Kupfer) verbunden wird, während der Sauerstoff des Oxyds in Verbindung mit der Säure $(O + SO_3)$ sich mit dem H_2 des folgenden Wassertheilchens verbindet etc. Auf diese Weise gelangt die Säure und der Sauerstoff des Oxyds, indem sie sich abwechselnd mit Wasserstoff oder Metall verbinden, bis zur positiven Elektrode, und auf ähnliche Weise gelangt auch das Metall zur negativen. Dabei ist zu beachten, dass obiges Schema nur für eine Reihe gilt, in einer anderen liegt das Salztheilchen vielleicht nahe, oder doch näher an der negativen Elektrode; es ist daher nicht nöthig, dass erst eine Reihe von Zersetzungen der Wassermoleküle einander folgen, ehe das Metall an der negativen Elektrode abgeschieden wird; ebenso kann ein Metalltheilchen oft wieder mit Säure und Sauerstoff zusammentreffen und wieder Salz bilden.

36. Gegen diese Theorie muss nun besonders eingewendet werden, dass die „auswählende Zersetzung" des Stromes etwas sehr

---

[80]) ibid. Bd. 104, p. 553. 1858.

Fragwürdiges ist. Es ist einmal von Daniell (l. c.) bereits sicher nachgewiesen, dass das Lösungsmittel überhaupt keine primäre Zersetzung erfährt, dass also von einer gewissen Stromstärke an auch nicht ein Theil des Stromes durch das Salz, ein anderer durch das Lösungsmittel (Wasser) gehen kann; zweitens ist die Sache auch für verschiedene Salze nicht recht glaubhaft. Es zeigt sich die Verschiedenheit der Zersetzungen freilich nach Magnus an den Elektroden; aber nach allen, auch von Magnus anerkannten, Thatsachen lässt sich nicht wohl annehmen, dass die Zersetzung der Theilchen innerhalb des Elektrolyten eine andere sei als an der Grenze. Für die Lösung selbst hat aber Quincke[81]) nachgewiesen, dass eine durch diese Theorie nothwendige Koncentrationsänderung nicht stattfinde. Ausserdem wird das, was Magnus leisten wollte: die Beseitigung des Oxysulphion, nicht geleistet, denn in obigem Schema geht $(O + SO_3)$ d. h. doch SO_4 zum H_2, und daran wird nichts geändert durch die (l. c. p. 575) von Magnus beliebte Schreibweise $\left.\begin{matrix} SO_2 \\ Cu \end{matrix}\right\} O_2$ statt $CuSO_4$ für schwefelsaures Kupferoxyd.

37. Die Ursache, dass immer wieder neue Theorien gesucht werden mussten, lag wesentlich in den Komplikationen, die nicht allein durch sekundäre Zersetzungen entstanden, sondern auch durch die Erscheinung, welche heut zu Tage als Wanderung der Ionen bezeichnet wird, die aber schon von Erman und Simon (l. c.), besonders aber von Davy[82]) beobachtet war. Später haben L. Gmelin und Daniell diese Erscheinung weiter verfolgt[83]). Giesst man in eine U-förmige Röhre eine Chlorgold-Lösung und steckt in die weiten graden Schenkel die Elektroden, während die Krümmung der Röhre etwas verengt ist, so zeigt sich nach kurzem Durchgang des Stromes die Lösung im negativen Schenkel fast ihres Goldgehaltes beraubt, während die positive Seite kaum eine Verminderung des Metallgehaltes erfährt. Pouillet[84]) gründete auf diese Beobachtung seine ganz unhaltbare Theorie, dass nur der negative Pol eine zersetzende Kraft ausübe, während der positive nur die Zersetzungsprodukte aufnehme. Bei verdünnter Schwefelsäure fand Daniell an den Elektroden abgeschieden

[81]) Pogg. Annal. Bd. 144, p. 169. 1871.
[82]) Gilb. Annal. 28, p. 26. 1808.
[83]) Gmelin, Pogg. Annal. Bd. 44, p. 30. Daniell, ibid. Bd. 64, p. 39.
[84]) Compt. rend. Bd. 26. 1835, 20. Mai. p. 1544.

1 Aequivalent H und 1 Aequivalent O, aber an der + Elektrode war nur $^1/_4$ Aequivalent SO_3 mehr als vor der Elektrolyse. Die ausführlichsten Versuche in dieser Richtung, die sich gleichzeitig durch die Genauigkeit der quantitativen Messung auszeichnen, sind von Hittorf (l. c.) und Wiedemann[85]) ausgeführt. Ich lasse zunächst die Hittorf'schen Zahlen folgen nach Wiedemann's Lehre von der Elektricität II, p. 585. Es bezeichnet S die Anzahl Wassertheile (resp. Alkoholtheile), welche auf ein Theil des Salzes in der Lösung kommen, und n die Anzahl Aequivalenttheile des + oder — Ions an der entsprechenden Elektrode, welche überschüssig dort auftreten.

Bezeichnung des Salzes	S	n
Schwefelsaures Silberoxyd . . .	123	0,4457 Ag
Essigsaures „ . . .	126,7	0,6266 „
Chlorkalium (3 Versuche) . . .	4,845—6,610	0,516 Cl
„ (6 „) . . .	18,41—449,1	0,515 „
Bromkalium (4 „) . . .	2,359—116,5	0,493—0,546 Br
Jodkalium (4 „) . . .	2,7227—170,3	0,492—0,512 J
Schwefels. Kali (3 Versuche) . .	11,873—12,032	0,5 ($SO_3 + O$)
„ „ (2 „) . .	412,8	0,498 ($SO_3 + O$)
Salpetersaures Kali	4,6216	0,479 ($NO_5 + O$)
„ „	9,6255	0,487 („)
„ „	31,523	0,494 („)
„ „	94,09	0,497 („)
Essigsaures Kali (3 Versuche) .	1,3406—93,577	0,324—0,343 ($C_4H_3O_3 + O$)
Chlorammonium	5,275—175,28	0,513 Cl
Cyankalium	7,657	0,457 Cy
„	104,75	0,47 „
Neutrales oxalsaures Kali . . .	4,1816	0,441 ($C_2O_3 + O$)
„ chromsaures „ . . .	9,535	0,512 ($CrO_3 + O$)
Saures „ „ . . .	14,65	0,502 ($2\,CrO_3 + O$)
Ueberchlorsaures Kali	118,66	0,463 ($ClO_7 + O$)
Chlorsaures Kali	26,605	0,445 ($ClO_5 + O$)
„ „	114,967	0,462 („)
Chlornatrium (3 Versuche) . . .	3,472—5,542	0,648 Cl
„	20,706	0,634 „
„	104,76	0,628 „
„ (2 Versuche) . . .	308,78	0,622 „
„ (2 „) . . .	320,33	0,617 „
Jodnatrium	22,053	0,626 J
Schwefelsaures Natron	11,769	0,641 ($SO_3 + O$)
„ „	50,65	0,643 („)
Salpetersaures „	2,0664	0,588 ($NO_5 + O$)
„ „	2,994	0,600 („)
„ „ (4 Versuche)	34,756—128,71	0,614 („)

[85]) Pogg. Annal. 99, p. 177. 1856.

Bezeichnung des Salzes	S	n
Essigsaures Natron	2,8077	0,415 ($C_4H_3O_3+O$)
„ „	7,1777	0,421 („)
„ „	41,333	0,424 („)
„ „	84,606	0,443 („)
Chlorbarium (4 Versuche)	3,238—3,777	0,662 Cl
„	8,388	0,642 „
„ (3 Versuche)	79,6—126,7	0,614 „
Salpetersaurer Baryt	16,231	0,641 (NO_5+O)
„ „	56,48	0,620 („)
„ „	133,62	0,602 („)
Chlorcalcium	1,6974	0,780 Cl
„	2,0683	0,771 „
„	2,3608	0,765 „
„	2,739	0,749 „
„	3,9494	0,727 „
„	20,918	0,683 „
„	138,26	0,673 „
„	229,2	0,683 „
Jodcalcium	1,3185	0,732 J
Salpetersaurer Kalk	1,4194	0,718 (NO_5+O)
„ „	3,9621	0,652 („)
„ „	111,613	0,613 („)
Chlormagnesium	2,4826	0,806 Cl
„ (2 Versuche)	3,6442—3,8764	0,778 „
„	22,1899	0,706 „
„	128,3	0,677 „
„	241,314	0,678 „
Jodmagnesium	0,7959	0,777 J
Schwefelsaure Magnesia	5,2796	0,762 (SO_3+O)
„ „	209,58	0,656 („)
Manganchlorür	3,3061	0,758 Cl
„	190,41	0,682 „
Schwefelsaures Zinkoxyd	2,5244	0,778 (SO_3+O)
„ „	4,0518	0,760 („)
„ „	267,16	0,636 („)
Eisenchlorid	2,076	0,746 Cl
„	25,25	0,600 „
Aluminiumchlorid	22,7	0,714 „
Chlorüranyl	10,43	0,868 „
Chlorwasserstoffsaures Morphin	54,9	0,815 „
„ Strychnin	55,7	0,861 „
Chlorwasserstoff	2,9083	0,319 „
„	9,863	0,193 „
„	36,222	0,168 „
„	82,261	0,161 „
„	140,99	0,171 „
„	321,343	0,216 „
„	2125,91	0,210 „
Bromwasserstoff	8,6519	0,178 Br
Jodwasserstoff	4,824	0,201 J
„	117,51	0,258 „

Bezeichnung des Salzes	S	n
Schwefelsäurehydrat	0,5574	0,400 ($SO_3 + O$)
„	1,4383	0,288 („)
„	5,415	0,174 („)
„	23,358	0,177 („)
„	97,96	0,212 („)
„	161,4	0,206 („)
Jodsäurehydrat.	13,32	0,102 ($JO_5 + O$)
Phosphorsaures Natron	35,64	0,645 ($^1/_2 PO_5 + O$)
Metaphosphorsaures Natron . .	10,58	0,573 ($PO_5 + O$)
Kaliumeisencyanür	5,30	0,482 ($^1/_2 Fe Cy + Cy$)
Cyansilberkalium	7,706	0,406 ($Ag Cy + Cy$)
Natriumplatinchlorid	1,8753	0,562 ($Pt Cl_2 + Cl$)
„	13,106	0,519 („)
Jodcadmium-Jodkalium	0,3266	0,43 ($Cd J + J$)
„	2,297	0,79 $J + 0{,}376\ Cd$
„	58,72	0,56 $J + 0\ Cd$
Aetherschwefelsaures Kali . . .	6,554	0,302 ($SO_3 C_4 H_5 O + SO_3 + O$)
Neutrales phosphorsaures Natron	30,98	0,525 ($^1/_2 PO_5 + HO + O$)
„ „ „ „	19,8	0,517 („)
Saures phosphorsaures Kali . .	7,59	0,277 ($PO_5 + 2HO + O$)
„ „ „ . .	10,306	0,266 („)
„ „ Natron .	5,707	0,383 („)
Jodcadmium	1,8313	1,258 J
„	3,04	1,192 „
„	4,277	1,14 „
„	18,12	0,931 „
„	69,60	0,642 „
„	166,74	0,613 „
Chlorcadmium (3 Versuche) . .	1,2724—1,2848	1,015 Cl
„	1,9832	0,873 „
„	2,7588	0,779 „
„	3,3553	0,772 „
„	5,7611	0,744 „
„	98,708	0,725 „
„	191,82	0,708 „
Jodzink	0,6643	1,157 J
„	2,457	0,727 „
„	112,868	0,675 „
Chlorzink	2,7736	1,08 Cl
„	332,87	0,70 „
Jodcadmium in Alkohol abs. .	1,107	2,102 J
„ „ „ . .	1,394	2,001 „
„ „ „ . .	1,695	1,909 „
„ „ „ . .	2,190	1,848 „
„ „ „ (2 Vers.)	2,466	1,823 „
„ „ „ . .	8,375	1,552 „
„ „ „ . .	37,299	1,318 „
Jodzink „ „ . .	0,5197	2,161 „
„ „ „ . .	0,7072	2,008 „
„ „ „ . .	1,5335	1,711 „

Bezeichnung des Salzes	S	n
Jodzink in Alkohol.	1,5341	1,705 J
„ „ „	4,9334	1,254 „
„ „ „	16,144	0,747 „
Chlorzink in „	1,7355	1,998 Cl
„ „ „	6,788	1,538 „
Jodcadmium in Amylalkohol. .	3,179	2,3 J
Salpeters. Silberoxyd i. Alk. abs.	30,86	0,573 ($NO_5 + O$)
Schwefelsaur. Kupferoxyd in H_2O	6,35	0,276 Cu
„ „ „ „	9,56	0,288 „
„ „ „ „	18,08	0,325 „
„ „ „ „	39,67—148,3	0,356 „
Salpetersaur. Silberoxyd in H_2O	3,48	0,532 Ag
„ „ „ „	2,73	0,522 „
„ „ „ „	5,18	0,505 „
„ „ „ „	10,38	0,490 „
„ „ „ „	14,5—247,3	0,4744 „

Die Resultate Wiedemann's und der späteren Beobachter stimmen mit diesen einigermassen überein; sie zeigen, welche Abweichungen von dem Faraday'schen Gesetz man unter Umständen erhalten kann. Bei einigen Salzen zeigen sich Unterschiede je nach der Koncentration, bei andern nur in geringem Grade, ohne aber eine Gesetzmässigkeit zu liefern. Dass diese Wanderung der Ionen von der sogenannten elektrischen Endosmose durchaus verschieden ist und die eine Erscheinung von der anderen ganz unabhängig auftritt, haben Wiedemann und auch Hittorf nachgewiesen. Es sind diese Wanderungen besonders auch für Akkumulatoren von Wichtigkeit, indem manche Unregelmässigkeit in denselben darauf zurückzuführen sein dürfte; ich werde später davon reden.

Zunächst ist zu beachten, dass die Theorie der Elektrolyse hiermit zu rechnen hat; das thaten die bisherigen nicht, und die Erklärung von Magnus muss auch aus diesem Grunde als verfehlt angesehen werden.

38. Hittorf hat, um die Wanderung der Ionen zu erklären, angenommen, dass die Ionen sich mit ungleichen Geschwindigkeiten zu den Elektroden bewegen und bei jedem einzelnen Austausch um respektive $\frac{1}{m}$ oder $\frac{m-1}{m}$ ihres Molekularabstandes fortschreiten. Für alle Zersetzungen, wo $m > 1$ ist, reicht diese Annahme in der That aus, aber nicht für solche, wo $m < 1$ ist, da sich die Ionen doch nur zwischen zwei benachbarten Molekülen treffen

können. Die in obiger Tabelle gegebenen Werthe von n entsprechen $\frac{1}{m}$. Da zeigt nun Jodcadmium, Chlorcadmium, Jodzink und Chlorzink, in Wasser und Alkohol gelöst, Werthe von n, die grösser als 1 sind. Um diese Fälle zu erklären, nimmt Hittorf an, dass in diesen Lösungen die Salze als Doppelsalze auftreten. Wenn aber die Lösungen wenig koncentrirt sind, so treten die Salze wieder einfach auf. Es ist das offenbar eine nicht zu billigende Willkür.

Noch eine andere Schwierigkeit haben die bisher besprochenen Theorien; sie erfordern nämlich alle eine bestimmte Arbeitsleistung der Elektricität zur Trennung der Atome im Voraus, ehe diese erfolgen kann. Denn, wenn ($\pm$ q) die Elektricitätsmenge ist, welche die Atome zusammenhielt bei der Bildung des Moleküls, so muss die gleiche Kraft vorhanden sein, um die Atome wieder zu trennen. Daraus würde aber folgen, wie Magnus es auch ausspricht, dass die Stromstärke erst eine gewisse Grösse erreicht haben müsste, ehe überhaupt Zersetzung eintreten kann. Nun ist aber thatsächlich die Zersetzung auch für die schwächsten Ströme durchaus der Stromstärke proportional, es findet also nicht erst bei einer bestimmt grossen Stromstärke Zersetzung, also auch Stromschluss, statt.

39. Diesem Widerspruch mit der Erfahrung sucht Clausius aus dem Wege zu gehen[86]). Im Anschluss an seine in der ersten Abhandlung zur mechanischen Wärmetheorie[87]) gegebene Auffassung, stellt Clausius sich vor, dass in Flüssigkeiten die Moleküle nicht bestimmte Gleichgewichtslagen haben, um welche sie oscilliren, sondern dass ihre Bewegungen so lebhaft sind, dass sie dadurch in ganz veränderte und immer neue Lagen kommen und sich unregelmässig durcheinander bewegen. Wenn z. B. ein elektropositives Ion sich in der elektrolytischen Flüssigkeit zwischen den Molekülen bewegt, so werden unter den vielen Lagen, die dasselbe annehmen kann, auch solche vorkommen, in welchen es das negative Ion eines Gesammtmoleküls mit stärkerer Kraft anzieht, als die ist, mit welcher die beiden das Molekül bildenden Ionen sich gerade unter einander festhalten, da deren Lage zu einander ja eben nicht ganz unveränderlich ist. Tritt dieser Fall ein, so muss eine Zersetzung des Moleküls erfolgen, und das dadurch frei wer-

---

[86]) Pogg. Annal. Bd. 101, p. 338. 1857.
[87]) Pogg. Annal. Bd. 100, p. 353. 1857.

dende positive Ion fängt seinerseits nun eine derartige Thätigkeit an, wie eben beschrieben. Alle diese Bewegungen und Zersetzungen geschehen ebenso unregelmässig, wie die Wärmebewegungen, durch welche sie veranlasst sind. — Der gleiche Vorgang kann aber auch bei 2 Molekülen in ihrer Bewegung eintreten, so dass dieselben sich gegenseitig zersetzen, wodurch ein positives und ein negatives Ion frei wird. Wie häufig in einer Flüssigkeit derartige Zersetzungen vorkommen, wird von der Natur der Flüssigkeit, d. h. von der Innigkeit des Zusammenhangs der das Molekül bildenden Atome, und von der Lebhaftigkeit der Molekularbewegung, d. h. von der Temperatur abhängen.

Wenn nun in solcher Flüssigkeit eine elektrische Kraft wirkt, welche die positiven Ionen nach einer, die negativen nach entgegengesetzter Richtung treibt, so wird ein Ion nicht die unregelmässigen Bewegungen, welche es durch die Wärme ausführen würde, ungehindert machen, sondern dieselben im Sinne der elektrischen Kraft, und zwar dieser proportional, ändern. Es wird also statt der früheren Unregelmässigkeit der Bewegungsrichtungen jetzt eine bestimmte Richtung vorherrschen, und wenn wir ein kleines zur Kraftrichtung senkrechtes Flächenstück betrachten, so gehen durch dasselbe nach positiver Richtung eine Anzahl positiver Ionen, nach negativer eine Anzahl negativer Ionen; doch brauchen diese Anzahlen durchaus nicht gleich zu sein, da dieselben ausser von der treibenden Kraft, die für beide gleich ist, auch noch von dem Grade der Beweglichkeit der Ionen, die aus mehreren Gründen verschieden sein kann, abhängen. Die Summe beider Anzahlen würde dann die Intensität des Stromes geben, denn es ist für die Stärke des Stromes dasselbe, ob ein positives Ion nach der positiven oder ein negatives nach entgegengesetzter Seite bewegt wird.

Diese Ansicht erklärt mehrere bisherige Schwierigkeiten sehr gut, namentlich, dass der Einfluss der elektrischen Kraft nicht erst bei einer bestimmten Stärke sich geltend macht, sondern schon von den kleinsten anfangend; ferner, dass die Zersetzung durch den Strom mit steigender Temperatur des Elektrolyts zunimmt; endlich steht ihr die oben beschriebene Wanderung der Ionen nicht hindernd im Wege, wie den früheren, wenngleich eine Erklärung nicht in der Annahme der verschieden grossen Beweglichkeit der Ionen gefunden werden kann; denn woher diese kommt, ist nicht ausgesprochen.

Ein weiterer Vorzug ist der, dass dem Gesetz der Erhaltung

der Energie vollständig entsprochen wird. Es repräsentirt zwar die Trennung der positiven Ionen von den negativen in einem Molekül eine gewisse Arbeitsleistung; doch ohne die Grösse zu kennen, ist von selbst klar, dass die Arbeit, welche dieselben Ionen bei der Verbindung zu neuen Molekülen leisten, gerade ebenso gross ist. Es ist die Summe der Arbeitsleistungen also Null! Es bleibt für die Stromarbeit daher lediglich übrig die Arbeit, welche zum Transport der Ionen und zur Mitführung des Elektrolyts in der Richtung des positiven Stromes nothwendig ist. Auf diesem Transport haben die Ionen grössere oder geringere Bewegungshindernisse zu überwinden, die sich als innere Reibung darstellen. Die hierdurch verbrauchte Arbeit muss sich in Wärme umsetzen. Die Wärmemenge aber ist proportional dem Leitungswiderstande. Man kann demnach mit Wiedemann sagen: der Leitungswiderstand ist ein Maass für die Bewegungshindernisse, welche die Ionen bei ihrer Verschiebung erfahren. Dies ist ein glückliches Resultat dieser Vorstellungsweise, insofern es noch nicht gelungen ist, die Bewegungshindernisse der Ionen selbst zu bestimmen. Versuche, welche nach dieser Richtung von Wiedemann[88]), Grotrian[89]), Lenz[90]), Stephan[91]), F. Kohlrausch[92]) und Anderen unternommen sind, haben immerhin Fingerzeige für die Lösung gegeben, ohne diese jedoch selbst zu bieten; wir gehen deswegen nicht näher auf dieselben ein.

40. Während die zuletzt gegebenen Theorien wesentlich auf physikalischer Grundlage ruhen und daher auch physikalische Anschauungen in erster Linie anwenden, kommt die Theorie Schönbein's, wesentlich von chemischen Erfahrungen ausgehend, zu einer andern Erklärung der Elektrolyse. Bei der Elektrolyse des Wassers beobachtete Schönbein[93]) einen beissenden Geruch, der an den Geruch von Chlor, Brom und Jod gleichzeitig erinnerte. Er schrieb diesen anfänglich einer höheren Oxydationsstufe des

---

[88]) Pogg. Annal. Bd. 99, p. 228. 1856; Bd. 104, p. 170. 1858.

[89]) Pogg. Annal. Bd. 157, p. 130 u. 237. 1876; Bd. 160, p. 238. 1877; Wiedem. Annal. 8, p. 529. 1879.

[90]) Mém. de l'Acad. de St. Petersb. 1878. Bd. 26, Nr. 3, p. 1. Pogg. Annal. 160, p. 427. 1877.

[91]) Wiedem. Annal. 17, p. 673. 1882.

[92]) Wiedem. Annal. 6, p. 160. 1879. Pogg. Annal. 159, p. 272. 1876.

[93]) Pogg. Annal. Bd. 50, p. 616. 1840; Bd. 65, p. 69, p. 161, p. 173, p. 190, p. 196. 1845. Verhandlungen der naturforsch. Gesellsch. in Basel, I, 1857. p. 18, p. 246, p. 252.

Wasserstoffs zu; dann glaubte er an die Existenz eines dem Chlor nahe verwandten Körpers; schliesslich bemerkte er aber, dass dieser Geruch, um dessen willen er den Körper Ozon genannt hatte, von einer Allotropie des Sauerstoffs herrühre. Nachdem Schönbein gezeigt, dass diese Bildung von Ozon nicht nur bei der Zersetzung durch den Volta'schen Strom, sondern auch bei dem Ausströmen der Reibungselektricität aus Spitzen entstehe, war es ihm gelungen, dasselbe auf rein chemischem Wege, z. B. bei der langsamen Verbrennung des Phosphor, herzustellen und die Anwesenheit desselben bei vielen chemischen Processen nachzuweisen, so dass fast stets bei Anwesenheit von Sauerstoff auch Ozon oder ozonisirter Sauerstoff vorhanden ist. Während Temperaturerhöhung auf alle elektrolytischen Zersetzungen fördernd wirkt, ist die Bildung von Ozon aus warmem Wasser jedoch unmöglich.

Seit nun Andrews und Tait[94]) nachgewiesen haben, dass bei Ozonisirung des Sauerstoffs eine Volumenreduktion eintritt, gerade so gross, wie die Menge des Ozons beträgt, so dass sie sagen, das Ozon besitze eine unendliche Dichtigkeit, nimmt man an, dass das Ozonmolekül aus 3 Atomen Sauerstoff besteht. Die Gegenwart des Ozon lässt sich am besten durch die Reaktion auf Jodkaliumkleister nachweisen. Schönbein hat nämlich gezeigt, dass gewöhnlicher Sauerstoff nicht im Stande ist, das Jod aus dieser Verbindung zu vertreiben, dagegen dass Ozon das Jod freimacht und das Kalium oxydirt. Es würde sich also dieser Process so darstellen:

$$2\,K\,.\,J + O_3 = K_2O + O_2 + J_2,$$

d. h. das Ozon giebt ein Atom ab und verwandelt sich in gewöhnlichen Sauerstoff $= O_2$. Schönbein nennt deshalb auch den gewöhnlichen Sauerstoff den inaktiven und das Ozon den aktiven.

Da das Ozon sich an der positiven Elektrode bildet und wegen seiner Verwandtschaft zu elektropositiven Radikalen, bezeichnet man es auch als den negativen Sauerstoff und denkt sich die Moleküle nach folgendem Schema gebildet:

$$\underbrace{\oplus\ominus} + \underbrace{\oplus\ominus} + \underbrace{\oplus\ominus} = \begin{matrix}\ominus\\\ominus\end{matrix}\oplus + \begin{matrix}\oplus\\\oplus\end{matrix}\ominus$$

Nach diesem Schema hat man dann das Molekül $\begin{matrix}\ominus\\\ominus\end{matrix}\oplus$ als

[94]) Phil. Transact. 1856, I u. 1860. cf. Pogg. Annal. Bd. 112, p. 249.

Ozon, das Molekül $\overset{\oplus}{\oplus}\!\!\ominus$ als Antozon bezeichnet, und letzteres als elektropositiven, aktiven Sauerstoff aufgefasst[95]).

41. Nach Andrews, Nasse und Engler ist das Antozon aber nichts Anderes als Wasserstoffsuperoxyd ($= H_2O_2$); jedenfalls ist die Thatsache, dass aus Ozon und Wasserstoffsuperoxyd Wasser und gewöhnlicher Sauerstoff entsteht, hierfür sehr beachtenswerth, so dass also $O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2\,O_2$ entsteht, während die Wirkung des Antozon nirgend nachgewiesen ist. Auch nach Schönbein soll dieses Antozon lediglich zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet werden[96]).

Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd ist zuerst von Meidinger[97]) nachgewiesen, während Berthelot zeigte, dass sich eine grössere Menge Ueberschwefelsäure bildete. Diese Bildung ist es vor Allem, die den Verlust des berechneten Volumens Sauerstoff bewirkt. Da bei Erhitzung die Bildung von Ozon und von Superoxyden vermindert wird, hat man ein bequemes Mittel, aus derselben Flüssigkeit das eine Mal möglichst reinen Sauerstoff, das andere Mal möglichst viel Ozon und Superoxyde zu erhalten. Auch die Koncentration des angesäuerten Wassers ist von Einfluss, wie folgende Tabelle Hoffmann's lehrt:

Koncentration:	Ozon:	gewöhnl. Sauerstoff:
Destillirtes Wasser	nicht zu messen	0
40 Vol. H_2O + 1 Vol. H_2SO_4	0,00004	0,00012
20 „ „ + „ „	0,00028	0,00024
10 „ „ + „ „	0,00036	0,00128
6 „ „ + „ „	0,00040	0,00252
5 „ „ + „ „	0,00044	0,00268
4 „ „ + „ „	0,00040	0,00428.

Danach wäre eine 5 %-Lösung am geeignetsten, Ozon und Sauerstoff neben einander herzustellen; Meidinger gibt für die

---

[95]) Nach Schönbein, Baudrimont, Brodie und Meissner. cf. Abhandl. der königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, 16, p. 1. 1861. Phil. Trans. 162, p. 435. 1873. Annal. der Chem. u. Pharm. 163, p. 376.

[96]) An Literatur über das Ozon möchte ich noch folgende Arbeiten nennen: Baumert: Pogg. Ann. 89, p. 43. 1853; Soret: Pogg. Ann. 92, p. 304. 1854; ib. 118, p. 623. 1863; Brodie: Journ. of the Chem. Soc. 2, p. 293. 1869; Hoffmann: Pogg. Annal. 132, p. 607. 1867; Berthelot: Compt. rend. Bd. 86, p. 74. 1878; Bd. 90, p. 269; Rundspaden: Liebig's Annal. der Chem. u. Pharm. 157, p. 306, und Schöne: ib. 197, p. 167. 1879.

[97]) Liebig's Annal. der Chem. 88, p. 64. 1853.

Herstellung von Ozon als günstigste Lösung die vom specifischen Gewicht 1,4 an.

42. Es ist dasselbe Verhalten dann auch für den Wasserstoff in Anspruch genommen[98]); hier soll es auch aktiven und inaktiven geben. Doch sind trotz der Bemühungen Osann's, Jamin's, Becketoff's diese Unterschiede für Wasserstoff noch durchaus nicht sicher nachgewiesen. Wiedemann macht darauf aufmerksam, dass die Beobachtungen dieser Forscher sich auch ebensogut ohne Zuhülfenahme des aktiven Wasserstoffs erklären lassen. Die Aktivität des Wasserstoffs sollte sich in einer stärkeren Reduktionskraft zeigen als beim gewöhnlichen; doch ist in neuerer Zeit nichts beigebracht, was zu dieser Ansicht ermunterte.

43. Gestützt auf die Experimente mit dem Ozon hat nun Schönbein[99]) versucht, eine Theorie der Elektrolyse aufzustellen, zunächst in Bezug auf Wasser. Zuerst äussert sich der Einfluss der Elektricität in einer Ozonisirung des in den Wassermolekülen befindlichen Sauerstoffs, und zwar findet diese Veränderung bei allen zwischen den Elektroden liegenden Wassermolekülen gleichzeitig statt. Nun ist aber der ozonisirte Sauerstoff ebenso geschickt, sich mit Wasserstoff zu verbinden, wie sich von ihm zu trennen, d. h. er befindet sich im labilen Gleichgewicht. Nimmt man nun hinzu, dass der an der positiven Elektrode liegende Wasserstoff durch den elektrischen Strom selbst einen mechanischen Impuls nach der negativen Elektrode hin empfängt, so wird das labile Gleichgewicht gestört, und die Wasserstofftheilchen sämmtlicher Moleküle begeben sich zum nächsten Sauerstofftheilchen; es findet also eine allgemeine Zersetzung und Wiedervereinigung statt. Gleichzeitig dürfte mit dieser Wanderung der Wasserstofftheilchen auch ein Weiterrücken der Wassermoleküle selbst stattfinden. Auf diese Weise würde sich auch die Mitführung des Elektrolyten erklären. Der Sauerstoff aber würde nicht eigentlich wandern, seine Bewegung wäre nur eine relative in Bezug auf die Wassermoleküle, woraus er abgeschieden ist. Es setzt sich demnach die Elektrolyse aus zwei Theilen zusammen: 1) die Ozonisirung des Sauerstoffs, 2) die mechanische Fortschiebung des Wasserstoffs.

Ganz analog verfährt Schönbein bei der Erklärung der

---

[98]) Osann: Pogg. Annal. 95, p. 311; 96, p. 510; 97, p. 327; Jamin: Compt. rend. 38, p. 443; Becketoff: Liebig's Annal. der Chem. u. Pharm. 110, p. 312.

[99]) Verhandl. der Naturforsch. Gesellschaft in Basel I, p. 18. 1857.

Elektrolyse von Sauerstoffsalzen. Er nimmt an, dass in allen Sauerstoffsalzen der Strom nur auf den Sauerstoff der Basis wirke und mit der Säure nichts zu thun habe, oder dass der elektrolysirende Einfluss des Stromes nur auf die Basis des Salzes sich beschränke. Nimmt man z. B. eine Lösung schwefelsauren Natrons, so wird nur das Natriumoxyd zersetzt nach derselben Methode, wie oben das Wasser, und es wird allein das Natrium von der positiven gegen die negative Elektrode wandern. Es würde sich die Zersetzung beim schwefelsauren Natron dann so gestalten, dass in folgendem Schema:

E	A	B	C	E,
+	ONa	ONa	ONa	—
	SO_3	SO_3	SO_3	

wo A, B, C drei Moleküle des Salzes sind, das Na des A nach B, das Na des B nach C, das Na des C nach — E, gemäss der obigen Darstellung der Wasserzersetzung, durch den mechanischen Impuls des Stromes geführt wird. Dadurch wird von selbst das O des A an + E ausgeschieden; ebenso aber wird das SO_3 des A an + E frei, ohne dass der Strom selbst auf das SO_3 gewirkt hätte. Das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Na wird hier das Wasser auf rein chemischem Wege (als sekundärer Process) zersetzen, den Wasserstoff ausscheiden und zu Natron oxydirt werden. Es ist also hier die doppelte Zersetzung durch den Strom vermieden, wie sie bei den früheren Theorien auftrat, wo derselbe Strom sowohl ein Aequivalent Natronsulfat, als auch ein Aequivalent Wasser elektrolysiren musste, während er vorher im Wasser nur ein Aequivalent Wasser zersetzte. Es stellt sich eben die Abscheidung des Wasserstoffs nur als sekundäre Wirkung dar. Dass bei Kupfer-, Bleisalzen etc. auch nach dieser Theorie kein Wasserstoff, sondern nur metallisches Kupfer, Blei etc. an der negativen Elektrode auftritt, ist selbstverständlich. Es ist aber sehr zu beachten, dass nach Schönbein an der + Elektrode auch SO_3 frei wird, also der Gehalt an Schwefelsäure vermehrt wird.

Es ist daher der Vorwurf Wiedemann's[100]), dass nach Schönbein's Theorie der Gesammtgehalt an Säure auf der positiven Seite vermindert würde, wohl nicht aufrecht zu halten; die Theorie stimmt in dieser Beziehung durchaus mit der Erfahrung überein.

---

[100]) Lehre von der Elektricität II, p. 938. 1883.

Da Schönbein die Haloidverbindungen als sauerstoffhaltige Materien ansieht, z. B. die trockene Chlorwasserstoffsäure als Muriumsäurehydrat, das Chlorkalium als muriumsaures Kali etc., macht ihm die Zersetzung dieser Elektrolyte keine Schwierigkeit. Bei der Elektrolyse des ersten Körpers wird das Wasser, bei der des zweiten das Kali zersetzt, und in beiden Fällen ist das an der + Elektrode auftretende Chlor oder Muriumsuperoxyd als sekundäres Erzeugniss zu betrachten, hervorgegangen aus der Vereinigung des dort ausgeschiedenen, ozonisirten Sauerstoffs mit der daselbst ebenfalls frei gewordenen Muriumsäure.

Erstens spricht diese Auffassung der Haloidsalze gegen die Schönbein'sche Theorie; dann aber giebt es eine ganze Reihe von Elektrolyten, welche thatsächlich keinen Sauerstoff enthalten. Bei diesen ist nicht abzusehen, wie eine Zersetzung durch den Strom zu Stande kommt, da der erste Akt, die Ozonisirung, hier fehlen mufs.

44. Wegen dieser Mängel hat Wiedemann[101]) eine andere Theorie der Elektrolyse aufgestellt. Nach ihm sind drei Wirkungen des Stromes im Elektrolyten zu unterscheiden:

1) Vertheilen sich die freien Spannungen der Elektricität auf der Oberfläche der elektrolytischen Leiter, wie auf der der metallischen Leiter, so werden, wenn die beiden Ionen des Elektrolyts gleiche und entgegengesetzte Elektricitätsmengen enthalten, durch die auf beiden Seiten jedes Moleküls wirkenden Spannungsdifferenzen den Ionen Geschwindigkeiten ertheilt, welche ihren Massen umgekehrt proportional sind und ausserdem von den Reibungswiderständen, welche sie auf ihren Wegen finden, abhängen. Hierdurch erhalten die Ionen die verschiedenen Geschwindigkeiten, vermöge deren sie 1/n oder (n—1)/n des Molekularabstandes zurücklegen, ehe sie sich wieder zu einem Molekül vereinen, und vermöge deren, bei gleichzeitiger Abscheidung von je einem Aequivalent der freien Ionen an den Elektroden, der Gesammtgehalt an freien und gebundenen Ionen zu beiden Seiten eines zwischen den Elektroden liegenden Querschnittes 1/n und (n—1)/n eines Aequivalents mehr als vor der Elektrolyse beträgt.

2) Laden sich die gelösten Salztheilchen und das Lösungsmittel selbst bei ihrem Kontakt mit entgegengesetzten Elektrici-

---

[101]) G. Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl. II, p. 432. 1870. cf. Lehre von der Elektricität, Bd. II, p. 943. 1883.

täten, so bewegen sich in Folge der Wirkung der freien Elektricitäten auch die unzersetzten Moleküle des Salzes und Lösungsmittels nach entgegengesetzten Richtungen, welche Bewegung wieder von den Reibungshindernissen abhängt. Dadurch ist ebenfalls die Vermehrung resp. Verminderung der Koncentration an den Elektroden erklärt.

3) Es ladet sich die ganze Lösung bei ihrem Kontakt mit der Wand des den Elektrolyten enthaltenden Gefässes (in engen Röhren) entgegengesetzt wie jene Wand, und wird somit ebenfalls durch die Wirkung der auf der Oberfläche vertheilten Elektricitäten in einer Richtung fortgeführt. Dies erklärt die elektrische Endosmose.

Es bleibt noch der Einfluss der Koncentration zu untersuchen. Nimmt man an, dass die gut leitenden Salztheile sich in den nicht oder schlecht leitenden Theilen der Lösungsflüssigkeit zwischen den Elektroden so anordnen, dass sie zwischen denselben Reihen oder Fäden bilden und so den Strom schliessen; so muss, da der Strom sich im Verhältniss der Leitungsfähigkeit zwischen diesen Reihen und der schlecht leitenden Lösung theilt, also vor allem jene Salztheile durchfliesst, mit der Zunahme dieser Reihen die Leitungsfähigkeit proportional wachsen, wie es in der That bei den verdünnten Lösungen beobachtet ist. Dabei ist aber zu beachten, dass, wenn V das Potential, J die Stromstärke, k das Leitungsvermögen, q der Querschnitt des Leiters ist, die Potentialdifferenz auf der Längeneinheit $\frac{dV}{dx} = \frac{J}{kq}$ ist. Wenn nun bei n fachem Salzgehalt und m fachem Querschnitt freilich n m mehr Salzmoleküle zersetzt werden, so bewegen sich die zersetzten Atome doch mit n m fach geringerer Anfangsgeschwindigkeit, abgesehen von der mit der Koncentration wachsenden Reibung. Die nach beiden Elektroden transportirte Menge der Ionen ist also dieselbe wie bei einfachem Salzgehalt und einfachem Querschnitt. Ebenso bleibt die Menge der transportirten, unzersetzten Salz- und Lösungsmoleküle dieselbe.

Sind in derselben Lösungsflüssigkeit mehrere Salze gelöst, so kann entweder jedes Salz für sich Reihen der Leitung bilden, oder aber in einer Reihe sind von beiden Salzen Theile vorhanden. Im ersten Falle bleibt die obige Rechnung dieselbe; im zweiten Falle lässt sich die Aenderung des Leitungsvermögens ebensowenig, wie die Aenderung in der Wanderung der Ionen, berechnen.

Als Gesammtresultat bleibt aber der Satz bestehen: Schliesst man beliebige Körper in einen Stromkreis ein, so sind sie entweder zersetzbar oder nicht. Werden sie zersetzt, so scheiden sich aus allen Körpern äquivalente und der Stromstärke proportionale Mengen ihrer Bestandtheile ab, so dass also die Zersetzung, gleichviel ob die chemische Verwandtschaft der Ionen grösser oder geringer ist, stets nach denselben Gesetzen erfolgt. Jene Verwandtschaft kann nur sekundäre Erscheinungen bewirken. Davon wird später die Rede sein.

45. Es kommt also Alles darauf an, diese elektrolytischen Aequivalente zu kennen. Nach den verschiedenen Experimentatoren gebe ich dieselben mit den chemischen Atomgewichten in folgender Tabelle nach Lothar Meyer und K. Seubert[102]).

Element	Atomgewicht	Aequivalentgewicht	Element	Atomgewicht	Aequivalentgewicht
Aluminium	27,04	9,01	Kupfer	63,18	31,59 α
Antimon	119,6	39,87 (23,92) β	Lanthan	138,5	46,17
Arsen	74,9	24,97 (14,98) β	Lithium	7,01	7,01
Barium	136,86	68,43	Magnesium	23,94	11,97
Beryllium	9,08	4,54	Mangan	54,8	27,4 (18,3) α
Blei	206,39	103,20	Molybdän	95,9	47,95 (16,0) δ
Bor	10,9	3,63	Natrium	22,995	22,995
Brom	76,76	76,76	Nickel	58,6	29,3 (19,53) α
Cäsium	132,7	132,7	Osmium	195,0	48,75
Calcium	39,91	19,95	Palladium	106,2	26,55
Cer	141,2	70,6 (47,1) α	Phosphor	30,96	10,32 (6,19) β
Chlor	35,37	35,37	Platin	194,3	48,57 ε
Chrom	52,45	26,22 (17,48) α	Quecksilber	199,8	199,8 (99,9) α
Didym	145,00	48,33	Rhodium	104,1	34,7
Eisen	55,88	27,94 (18,63) α	Rubidium	85,2	85,2
Fluor	19,06	19,06	Ruthenium	103,5	25,87
Gallium	69,9	23,3	Sauerstoff	15,96	7,98
Gold	196,2	65,40 γ	Scandium	43,97	14,66
Indium	113,4	56,70	Schwefel	31,98	15,99
Iridium	192,5	48,12	Selen	78,87	39,43
Jod	126,54	126,54	Silber	107,66	107,66
Kadmium	111,70	55,85	Silicium	28,00	7,00 γ
Kalium	39,03	39,03	Stickstoff	14,01	—
Kobald	58,6	23,3 (19,53) α	Strontium	87,3	43,65
Kohlenstoff	11,97	2,99 γ	Tantal	182,00	36,4 ε

[102]) Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883. Es bedeutet in der Columne Aequivalentgewicht: α) in den Oxydul- und Oxydsalzen, β) in dem Tri- und Pentachlorid, γ) im Tetrachlorid, δ) im Di- und Hexachlorid, ε) im Pentachlorid.

Element	Atomgewicht	Aequivalentgewicht	Element	Atomgewicht	Aequivalentgewicht
Tellur. . . .	127,7	63,85	Wismuth . .	207,5	103,75 (69,2)α
Thallium . .	203,7	203,7	Wolfram . .	183,6	91,8 (30,6)δ
Thorium . .	231,96	57,99	Ytterbium . .	172,6	57,53
Titan. . . .	50,25	12,56γ	Yttrium . . .	89,6	29,87
Uran	239,8	59,95β	Zink	64,88	32,44
Vanadin. . .	51,1	10,22ϵ	Zinn	117,35	58,67 (29,34)α
Wasserstoff .	1,00	1,00	Zirkonium. .	90,4	22,60

46. Mit diesen Theorien der Elektrolyse muss nun die Ausbildung der Theorie der Stromerregung in den Elementen Hand in Hand gehen, denn, wie schon Ritter bemerkte, ist die Kette schliesslich auch eine Zersetzungszelle. Wir haben dementsprechend die Theorie der Kette von Schönbein[108]) und deren Verbesserung von Wiedemann noch nachzutragen.

Nehmen wir das einfache Volta'sche Beispiel: Zinkplatte und Kupferplatte in Wasser. Zunächst erkennt Schönbein an, dass die Vertreter der rein chemischen Theorie Unrecht haben, eine chemische Thätigkeit vor der elektrischen anzunehmen, da es eine ganze Reihe von Elektricitätserzeugungen giebt ohne chemische Wirkung, aber ebenso wenig lässt sich der Strom selbst nur durch Kontaktwirkung erklären, er bedarf der chemischen Thätigkeit.

Taucht man also ein Zinkstück in Wasser, so findet eine „Tendenz zur chemischen Verbindung" des Sauerstoffs mit dem Zink statt: das Zink ist „sauerstoffgierig", es zieht also den Sauerstoff an und dieser kehrt sich dem Zink zu. Dabei tritt nicht eine Zersetzung oder Abscheidung des Sauerstoffs ein, sondern die zunächst liegenden Wassertheilchen werden nur gerichtet.

Mit dieser Störung des chemischen Gleichgewichts ist aber eine Störung des elektrischen eng verknüpft, der Sauerstoff wird negativ, der Wasserstoff positiv elektrisch. Das Wassermolekül wird jetzt also erst polarisirt, während es vorher unelektrisch war. Die Entstehung dieser Polarität ist aber gerade so zu denken, wie die bei dem Volta'schen Fundamentalversuch.

---

[108]) Die Theorie Schönbeins findet man in folgenden Arbeiten: Pogg. Annal. Bd. 39, p. 351. 1836; Bd. 43, p. 229. 1838; Bd. 44, p. 59; Bd. 57, p. 39. 1842; Bd. 78, p. 289. 1849. Vergleiche auch Pohl: Process der galvanischen Kette. Leipzig 1826, p. 42; M. Davy: Cosmos 15, p. 567. 1859; Gaugain: Annal. de Chim. et de Phys. S. 4, T. VI, p. 41. 1865.

Dies erste Wassermolekül wirkt nun polarisirend auf das zweite, dieses auf das dritte und so fort, bis die ganze Wassersäule polarisirt ist. Stellt man nun eine zweite Platte von anderem Material hinein, die entweder direkt anziehend auf den Wasserstoff wirkt, also „wasserstoffgierig" ist, oder doch in geringerem Grade auf den Sauerstoff anziehend wirkt, als es die Zinkplatte thut, oder endlich für beide Bestandtheile indifferent ist, so bleibt zunächst im letzteren Falle die polarisirte Anordnung der Wassersäule dieselbe, im ersteren wird sie noch verstärkt, aber eine Zersetzung tritt deswegen noch nicht ein. Sei diese zweite Platte Kupfer, so liegt an dieser Platte das elektropositive Wasserstofftheilchen des Wassermoleküls an und wird polarisirend auf die Kupferplatte wirken, so dass diese auf der ins Wasser tauchenden Seite negativ elektrisch, auf der herausragenden positiv elektrisch ist.

Diese Polarisation der Metallplatten stellt sich Schönbein nun analog vor, wie die des Elektrolyts; auch hier glaubt er, dass die Moleküle der Metalle polarisirt sind und sich die Metallplatte selbst in einem, die einzelnen Moleküle betreffenden, Spannungszustande befindet. Damit beseitigt Schönbein das, was man sonst als Leitung bezeichnet; denn dieselbe Polarisation der Moleküle würde auch in einem Leitungsdraht stattfinden. Es würden darin zunächst die einzelnen Molekülе polarisch werden, dann müssten die entgegengesetzten Elektricitäten zweier benachbarter Theilchen sich verbinden, und dieser Process der molekularen Polarisation und molekularen Entladung würde sich bei einem Strom kontinuirlich wiederholen. — Wie dem auch sei, jedenfalls erklärt Schönbein einwurfsfrei die Spannungserscheinung am ungeschlossenen Element.

In diesem ist bis jetzt also nur ein Spannungszustand, nicht eine Zersetzung, nicht eine Bewegung. Sobald jetzt zwischen der Zinkplatte und Kupferplatte aber eine metallische Verbindung hergestellt wird, so fliesst die positive Elektricität von Kupfer zum Zink, respektive obiger Polarisationsprocess wird bis zur Zinkplatte fortgesetzt durch den Schliessungsdraht, und es treten die molekularen Entladungen ein. Diese Entladung setzt sich aber auch im Elektrolyten fort, hier verbunden mit dem Fortbewegen des Trägers der Elektricität. Es wird sich also nicht nur die negative Elektricität des Sauerstofftheilchens mit der positiven des Zinktheilchens verbinden, sondern gleichzeitig der Sauerstoff mit dem Zink zu Zinkoxyd; darauf wird das Sauerstoff-

theilchen des ersten Moleküls das Sauerstofftheilchen des zweiten aufnehmen, und die Zersetzung setzt sich fort bis an die Kupferplatte, wo die positive Elektricität des letzten Wasserstofftheilchens mit der negativen des Kupfertheilchens sich verbindet. Da aber zwischen Kupfer und Wasserstoff keine chemische Verbindung bestehen kann, so muss der Wasserstoff frei werden und unelektrisch entweichen. Da jedoch die erste Thätigkeit zwischen Platte und Flüssigkeit auch nach dieser Entladung ruhig fortbesteht, wird der eben geschilderte Vorgang sich dauernd wiederholen; es entsteht also ein Strom im Gegensatz zu den anfänglich nur sich bildenden Spannungsunterschieden. Bis zur metallischen Schliessung ist also Alles im stationären Zustande, dann tritt Strom ein, der durch die chemische Zersetzung in seinem Fortbestande gesichert ist.

Diese Schönbein'sche Theorie hat den grossen Vorzug, dass sie dem Gesetz der Erhaltung der Energie völlig entspricht und keine Kräfte unbekannter Provenienz, wie die Kontaktkraft der älteren Forscher, einführt.

47. An dieser Theorie ist wenig geändert, sie findet sich im Wesentlichen auch in Wiedemann's Theorie[104]) wieder, nur hat Wiedemann den ersten Anfang zur Strombildung anders aufgefasst. Das Element bestehe aus Zink und Kupfer in Chlorwasserstoffsäure, so lehrt das Experiment, dass das Cl am Zn abgeschieden wird und Chlorzink bildet, darum nimmt Wiedemann an, dass Cl von vornherein in dem Molekül HCl elektronegativ war, und H elektropositiv. Es ist das also die schon seit Davy bestehende Annahme, dass die Elemente bei ihrer Verbindung entgegengesetzt elektrisch werden. Da die Moleküle der Chlorwasserstoffsäure aber unelektrisch sind, muss die negative Elektricität des Cl gerade so gross sein, wie die positive des H. Das Eintauchen einer Zinkplatte bewirkt hierin nur dasselbe, wie bei Schönbein: eine Richtung der Moleküle; durch das Hinzutreten einer Kupferplatte, welche auf den Wasserstoff in derselben Weise wirkt, wie das Zink auf das Chlor, wird diese Anordnung in dem Elektrolyten verstärkt. Die Einwirkung des Zink auf das Chlor ist aber nicht elektrischer Natur, sondern chemischer: es besteht eine grössere chemische Anziehung zwischen Cl und Zn als zwischen H und Zn. Jetzt bewirkt das negative Cl an der Zinkplatte eine

---

[104]) Wiedemann, Lehre von der Elektricität I, p. 251. 1882.

Influenz, so dass das untere Ende der Zinkplatte positiv, das freie Ende negativ geladen wird, ebenso an der Kupferplatte wird durch Influenz von Seiten des H das untere Ende negativ, das obere positiv. Jetzt bleibt aber nicht, wie bei Schönbein, Alles im Zustande der statischen Ladung, sodern es wird sich das Cl mit einem Aequivalent Zn unter der Einwirkung der entgegengesetzten Elektricitäten zu Cl Zn verbinden, dadurch erfolgt bis an die Kupferplatte hin eine Zersetzung der Moleküle des Elektrolyten und an der Kupferplatte entweicht Wasserstoff, dessen positive Elektricität sich mit der negativen des Kupfers verbindet. Dieser Process wiederholt sich so lange, bis die in den Metallplatten angehäuften Elektricitätsmengen so stark auf die Elektricitäten der ihnen zugewandten Bestandtheile des Chlorwasserstoffs abstossend wirken, dass sie die chemische Anziehung der Letzteren durch die Metalle äquilibriren.

Wiedemann denkt sich also diesen Vorgang so, dass durch die Bildung von Cl Zn ein Theil der positiven Ladung des unteren Endes der Zinkplatte verloren geht. Durch Fortsetzung dieses Processes wird schliesslich die ganze positive Ladung des unteren Endes der Zinkplatte aufgehoben, ebenso die ganze negative Ladung des unteren Endes der Kupferplatte, und die Zinkplatte ist ganz negativ, die Kupferplatte ganz positiv. Dann aber wird die Zinkplatte abstossend wirken auf Cl, die Kupferplatte abstossend auf H, also entgegen der chemischen Anziehung; sind diese beiden Kräfte entgegengesetzt gleich, so hört die Zersetzung auf.

Werden aber die beiden Metallplatten leitend mit einander verbunden, so vereinen sich die freien Elektricitäten der Metallplatten, und nachdem das erste Molekül Cl H zersetzt ist, findet das zweite die Platten in demselben Zustand wie das erste; es kann die Wirkung also dauernd fortgesetzt werden, so lange Chlorwasserstoffmoleküle vorhanden sind.

48. Während nun, wie ich schon oben (S. 42) auseinandersetzte, innerhalb des Elektrolyten durch die Zersetzung und Wiedervereinigung weder Arbeit gewonnen noch verloren wird, tritt bei der Zersetzung an den Elektroden dadurch, dass die nach ihnen hin beförderten Ionen hier zur Ruhe kommen, theils durch die Bildung von Cl Zn, theils dadurch, dass H abgelagert wird resp. entweicht, ein Verlust von lebendiger Kraft auf. Dieser ist aber der bei der Auflösung des Zinks entwickelten Wärmemenge äqui-

valent. Die zur Vertheilung der Elektricität nöthige Arbeit muss dieser Wärmemenge äquivalent sein, d. h. die vom Strom geleistete Arbeit, sei sie eine innere (Ueberwindung des Leitungswiderstandes) oder äussere, muss äquivalent der dem chemischen Processe entsprechenden Wärmemenge sein.

Um diesen Zusammenhang näher zu prüfen, folgen wir einer Darstellung von Clausius[105]): In dem Stromkreise bewege sich das Elektricitätselement dq in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt, und sei die Potentialfunktion der freien Elektricität auf dies Element $= V$; es bewege sich durch das Wegelement ds, dann ist die in der Richtung von s wirkende Kraft $= dq.dV/ds$ und die auf dem Wege ds geleistete Arbeit $= dq \cdot (dV/ds) \cdot ds$; also die Arbeit A auf dem Wege von s_0 bis s_1 ist:

$$A = dq \int_{s_0}^{s_1} \frac{dV}{ds} \cdot ds = (V_1 - V_0)\, dq.$$

Nun ist dq nichts Anderes als die in mechanischem Maasse gemessene Stromintensität I; also

$$A = I\,(V_1 - V_0).$$

Da die Differenz der Potentiale am Anfang und Ende der Leitung nichts Anderes ist als die elektromotorische Kraft, so folgt:

$$A = I \cdot E,$$

oder unter Zugrundelegung des Ohm'schen Gesetzes $E = I \cdot W$ folgt:

$$A = I^2 W.$$

Bezeichnet endlich M die durch die Arbeit erzeugte Wärme und α das mechanische Wärmeäquivalent, so ist

$$\alpha M = I^2 W = I \cdot E.$$

Da nun die Stromstärke direkt abhängt von der Menge des zu Zinkoxyd abgeschiedenen Zinks, so ist die im Schliessungskreise erzeugte Wärmemenge proportional der gleichzeitig in der Kette aufgelösten Menge des Zinks. Setze ich verschiedene chemische Processe in der Kette (dem Elemente) voraus, so wird sich doch unter allen Umständen jeder einzelne als eine Erzeugung von Wärme (unter Umständen mit negativem Vorzeichen) ansehen lassen, und die einzelnen Verbindungswärmen lassen sich berechnen. Dann erhalten wir den Satz, dass die im ganzen Schliessungskreise erzeugte Wärme gleich

[105]) Pogg. Annal. 87, 1852, p. 415 und ib. 90, 1853, p. 513.

ist der Wärmemenge, welche durch sämmtliche in der Schliessung vorkommenden chemischen Processe erzeugt wird.

Setzen wir in der letzten Gleichung $I = 1$, so erhalten wir ein Maass für die elektromotorische Kraft und es ergiebt sich der Satz von W. Thomson[106]): die elektromotorische Kraft ist gleich dem mechanischen Aequivalent der bei der Einheit der Stromintensität in der Zeiteinheit in dem Schliessungskreise, oder auch der durch die chemischen Processe in der Kette erzeugten Wärme. Diese Wärmemenge bezeichnet man auch wohl als das thermoelektrische Aequivalent der chemischen Processe.

Es ist hierbei nun zu beachten, dass sämmtliche chemische, eventuell mechanische Processe in Rücksicht zu ziehen sind, besonders auch bei den Akkumulatoren muss dies berücksichtigt werden, was bisher nur sehr wenig beachtet ist. Es ist auf die mechanischen Aenderungen ebenfalls Rücksicht zu nehmen, so auf die Aenderung des Aggregatzustandes, auf die Okklusion der an den negativen Elektroden abgeschiedenen Stoffe etc.[107]).

Es kann sich dabei sogar das Resultat ergeben, dass der gesammte chemische Process der Kette einer Kälteerzeugung gleich wird. Dies zeigt z. B. die von v. Helmholtz[108]) durchgeführte

---

[106]) Phil. Mag. 19, 1841, p. 260. (Dove's Repert. 8, p. 309 u. 317.)

[107]) Es kann hier nicht meine Aufgabe sein, auf alle Versuche, die zu diesen Berechnungen aufgestellt sind, näher einzugehen; ich bemerke hier nur einige. Die Bestätigung des Clausius'schen Satzes findet sich in Arbeiten von Quintus Icilius: Pogg. Annal. 89, p. 377, ib. 101, p. 69; von Poggendorff: s. Annal. 52, p. 324. Die Versuche von Braun, in einzelnen Ketten nachzuweissen, dass nur ein Theil der chemischen Energie der Verbindung sich in Stromarbeit umsetzt, sind nicht nach jeder Richtung erschöpfend, sie bedürfen noch wesentlich der Erweiterung und Bestätigung, ehe man an obigem Gesetz Ausnahmen zulassen könnte; siehe Wiedem. Annal. 5, p. 182; 16, p. 561. Versuche zur Messung der Arbeitsleistungen in einzelnen Fällen sind angestellt von Favre: Ann. de Chim. et de Phys. Sér. 3, t. 40, p. 293; Compt. rend. 47, p. 599; ib. 63, p. 369; ib. 66, p. 252, p. 1236; ib. 67, p. 1015; ib. 68, p. 1305; ib. 69, p. 34; ib. 73, p. 767, p. 890, p. 936, p. 971, p. 1085, p. 1186; Bosscha: Pogg. Annal. 101, p. 535; 103, p. 487; 105, p. 396; 108, p. 312. Die neueren Untersuchungen von Tommasi: Compt. rend. 93, 1881, p. 638 u. 790, über den Einfluss der verschiedenen Elektroden in der Zersetzungszelle stimmen mit den 1853 gemachten Beobachtungen Thomson's: Arch. des Sciences 24, p. 171.

[108]) Berliner Monatsberichte 1882, p. 825. Die übrigen Arbeiten von Helmholtz, welche sich mit diesen Fragen beschäftigen, siehe Pogg. Annal. 90, p. 483; Wiedem. Annal. 3, p. 201; ib. 11, p. 737; Berl. Monatsber. 1881, p. 945.

Berechnung eines Chlorquecksilberelementes, bestehend aus Quecksilber, welches bedeckt ist mit einer Schicht gepulverten Kalomels, darüber befindet sich eine 5 bis 10prozentige Zinkvitriollösung, die eine Zinkelektrode umgiebt. Dieses Element ist sehr konstant für geringere Stromstärken, also in Schliessungen von grossem Widerstand, seine elektromotorische Kraft ist 1,043 Volt und steigt bei Temperaturerhöhung nur um sehr wenig. Der chemische Process in derselben besteht darin, dass Quecksilber aus dem Kalomel und Zink von der Zinkplatte zur Bildung von Zinkchlorid abgeschieden wird; letzteres löst sich dann wieder in der Säure. Die Berechnung dieser Vorgänge giebt einen negativen Wärmewerth des Elementes, bei der Koncentration der Lösung wird also Wärme absorbirt, d. h. dies Element kühlt sich bei der Schliessung ab und nimmt von der Umgebung Wärme auf, dadurch wirkt dasselbe konstant.

Es wird genügen, ein Beispiel für die Berechnung derartiger Elemente anzufügen; wir nehmen das Daniell'sche Element. Der chemische Process ist hier gegeben durch Zersetzung eines Aequivalents schwefelsauren Kupferoxyds in 1 Aequivalent Kupfer und 1 Aequivalent SO_4, dieses verbindet sich mit 1 Aequivalent Zink zu 1 Aequivalent schwefelsaurem Zinkoxyd. Die elektromotorische Kraft ist gleich der algebraischen Summe der Wärmewerthe jener chemischen Vorgänge. Misst man diese Wärme nach sogenannten kleinen Kalorien, d. h. nach der Wärmemenge, welche nöthig ist, um 1 g Wasser von 0^0 auf 1^0 C. zu erwärmen, so ist nach J. Thomsen[109]) der Wärmewerth der ersten Arbeit = 55 960, der der zweiten 106 090, daraus würde folgen der Gesammtwärmewerth = 50 130. Fast denselben Werth erhält man aus den Beobachtungen Joule's[110]). Er fand, dass die Auflösung von 1 g Zink die Wärmemenge 769 ergab. 1 Aequivalent Zink = 65 g liefert also, $65 \cdot 769 = 49\,985$. — Die Berücksichtigung von Koncentrationsunterschieden erfordert grössere Sorgfalt, man findet die Entwickelung der hierzu nöthigen Formeln in einer Arbeit von v. Helmholtz, worauf ich hier verweise[111]).

Die zuverlässigsten Zahlen über den Wärmewerth der Verbindungen und Zersetzungen verdanken wir J. Thomsen und

---

[109]) Journ für prakt. Chemie 2. Reihe 11, p. 412. 1875 und Wiedem. Annal. 11, p. 246. 1880.

[110]) Phil. Mag. S. 4, t. 2, p. 429, p. 551.

[111]) Berliner Monatsberichte 1882, p. 825; vergleiche auch: Raoult, Compt. rend. 57, p. 509 und 68, p. 643.

Berthelot, ich verweise dafür auf den betreffenden Abschnitt in Rühlmann's[112]) Wärmetheorie und auf Naumann's Thermochemie. Diejenigen Wärmewerthe, welche zur Berechnung der Akkumulatoren von Bedeutung sind, gebe ich weiter unten an (s. § 144).

B. Sekundäre Vorgänge im Element und der Zerzetzungszelle.

49. Bisher haben wir nur die Zersetzung als solche betrachtet, ohne auf andere dabei eintretende Nebenerscheinungen Rücksicht zu nehmen. Ich habe jedoch schon mehrfach angedeutet, dass in den meisten Fällen die einfache Zersetzung des Elektrolyten von anderen chemischen Processen, die nicht direkt der Stromesarbeit zugeschrieben werden können, wie zum Beispiel das Auftreten des Wasserstoffs an der negativen Elektrode, begleitet ist. Diese sekundären Processe können so stark auftreten, dass es äusserst schwer ist, die durch den Strom selbst bewirkte Zersetzung zu erkennen, wie man ja die Zersetzung des Wassers so lange Zeit als primäre Stromarbeit ansah, und erst allmählich zu der Ueberzeugung kommen konnte, dass das Wasser nicht der Träger des Stromes sei, also auch nicht das Zersetzungsobjekt sein könne, sondern die Säure oder die gelösten Salze. Diese Erscheinungen bedingen eine ganz besondere Sorgfalt bei derartigen Untersuchungen, besonders auch in Rechnungen, wie sie dem oben gegebenen Beispiele entsprechen, wo es sich darum handelt, durch Berechnung der Wärmewerthe die elektromotorische Kraft zu bestimmen. Es ist daher nöthig, diesen sekundären Wirkungen des Stromes eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Sie interessiren uns speciell, weil gerade sie es sind, die die Herstellung von Akkulumatoren ermöglichten.

a) Allgemeine Resultate.

50. Es beschäftigen uns zunächst jedoch nur solche sekundäre Erscheinungen, welche mit einer Erzeugung von elektromotorischer Gegenkraft verbunden sind. Diese umfassen alle die Erscheinungen,

---

[112]) Handbuch der mechanischen Wärmetheorie von Rühlmann p. 289—365.

welche unter dem Namen Polarisation zusammengefasst worden sind. Es ist dazu also in erster Linie erforderlich, dass die Ionen nicht nur chemische Zersetzungen und Veränderungen in dem Elektrolyten, respektive Abscheidung neuer Elemente an den Elektroden veranlassen, sondern es ist nothwendig, dass die Ionen des Elektrolyts selbst, oder die sekundär von ihnen aus der Lösung abgeschiedenen Elemente an den Elektroden einen gewissen Grad von Beständigkeit haben, und dadurch dem elektrischen Charakter der Elektroden eine Gegenkraft gegenüberstellen. Es muss dies Beides betont werden, da eine Aenderung der elektromotorischen Kraft an den Elektroden naturgemäss bei jeder Elektrolyse auftreten muss. Es ist ja das Ion elektrisch entgegengesetzt dem Stoff, woraus die Elektrode besteht, wenn es sich um ein galvanisches Element handelt, respektive der Polarität der Elektrode, wenn es sich um eine Zersetzungszelle handelt. Daher wird in dem Augenblick, wo ein Ion sich an der Metallplatte abscheidet, diese Stelle nicht zersetzend auf die Theile des Elektrolyts wirken können; es muss das Ion erst entfernt sein, ehe das benachbarte Theilchen der Elektrode wieder wirken kann. Es ist daher klar, dass, sowie ein Element geschlossen ist, oder der Strom einer Zersetzungszelle geschlossen wird, eine Verminderung der elektromotorischen Kraft eintreten muss, respektive der Potentialdifferenz an den Elektrodenplatten. Wir werden dies als Uebergangswiderstand bezeichnen im Gegensatz zur Polarisation, während früher von einzelnen Physikern, ehe die Polarisation genau definirt war, der Name Uebergangswiderstand für beide Erscheinungen gebraucht wurde.

51. Es kann nun bei der Polarisation ein zweifaches eintreten: entweder die Ionen lagern sich auf den Elektroden ab und überziehen dieselben mit einer entgegengesetzt elektrisch wirkenden Schicht, oder die Ionen verbinden sich mit den Elektroden selbst und verändern damit deren Stellung in der Spannungsreihe. Die erste Art kann nur bestehen in einer Abscheidung gasartiger oder fester Ueberzüge, doch sind beide von einem gewissen Grade der Beständigkeit, so dass nach Aufhören des sie erzeugenden, des primären Stromes, diese einen Polarisationsstrom in entgegengesetzter Richtung erzeugen, der auch wohl als sekundärer Strom bezeichnet wird.

52. Ich habe seiner Zeit schon angeführt, dass die erste Beobachtung der Polarisation von A. v. Humboldt gemacht wurde.

Er beobachtete, wie in einem Element aus Zink-Wasser-Silber die Zinkplatte oxydirt wurde, und die Silberplatte sich mit einem Ueberzug von Wasserstoffbläschen bedeckte; wenn auch einzelne Wasserstoffblasen aufstiegen, blieben die meisten doch haften. Es war das Element dann eben polarisirt, nach gewisser Zeit hörte alle weitere Entwickelung auf, dann war die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation so gross, dass überhaupt keine Zersetzung durch den primären Strom mehr eintrat. Freilich ist Humboldt nicht zur Erkenntniss dieser Thatsache gekommen, wohl aber sein Nachfolger in dieser Richtung, der schon so oft genannte Ritter.

Schon in der Arbeit Ritter's[1]) aus dem Jahre 1799, also ein Jahr vor Veröffentlichung der Volta'schen Säule, in welcher Ritter die Zersetzung durch den Strom innerhalb der geschlossenen Kette behandelt, beobachtet er eine „Ermüdung" der Metalle in Hinsicht auf die Lebhaftigkeit der Zersetzung, und bald nachher sagte er: man müsse, wenn die Kette in ihrer Kraft nachliesse, die Elektrodenplatten herausnehmen und trocken abwischen, um das Element wieder thätig zu machen.

53. Der Erste, welcher diese elektromotorische Gegenkraft an den Elektroden sicher nachwies, war Gautherot[2]) mit zwei Experimenten. Das erste stellt sich in folgenden Worten dar: „Man nimmt ein Paar galvanische Leiter von einem nicht oxydirbaren Körper, z. B. Gold- oder Platindrähte, und legt die einen Enden derselben an die Zunge, die anderen aber an die Pole einer ganz schwach wirkenden Säule. Wenn man nun bei dieser Berührung nichts von einer geschmackähnlichen Empfindung wahrnimmt, so wird eine solche Empfindung zum Vorschein kommen, sobald man die Drahtenden von den Polen wegnimmt und sie gegen einander selbst drückt, dabei aber die Enden an der Zunge unverändert in ihrer Lage lässt. Wiederholt man die abwechselnde Operation mehrmals hinter einander, so wird die Intensität des Geschmacks immer stärker." Dann änderte Gautherot den Versuch so ab, dass er die Platindrähte durch den Kork einer mit Salzwasser gefüllten Flasche steckte und die herausragenden Enden mit den Polen einer Säule in Verbindung setzte. „Schaltet man

---

[1]) Gilb. Annal. II, 1799, p. 80.

[2]) Voigt's Magaz. f. d. neuesten Zustand der Naturkunde IV, p. 713 u. 832. 1802. cf. Sue, Histoire du Galvanisme II, p. 209.

nach einiger Zeit die Säule aus und berührt beide herausragenden Platindrähte mit der Zunge, so wird man nicht nur den bekannten Geschmack empfinden, sondern sogar eine geringe Erschütterung, ja es zeigt sich selbst die Wasserzersetzung. Dabei ist diese Kraft durchaus nicht von geringer Dauer, man kann die eine Wirkung nach der anderen beobachten." Gautherot's Ansicht, dass dies nicht von einer statischen Ladung der Drähte bewirkt werde, ist richtig, aber die weitere Meinung, dass damit nachgewiesen sei, es bestehe ein materieller Unterschied zwischen Elektricität und Galvanismus, wie ihn die Schüler Galvani's, z. B. Aldini, lehrten, ist weit über das Ziel hinausgehend.

54. Sehr viel richtiger geht auch hier Ritter[3]) vor. Schon 1801 hatte er beobachtet, dass im Augenblick der Trennung der Volta'schen Batterie, wenn man sich selbst im Stromkreis befinde, die Gefühle und Empfindungen gerade umgekehrt würden. Es entstand ihm die Frage, ob dies allgemein für alle Körper der Kette gelte. Dadurch fand er, dass zwei Golddrähte, die eine Zeit lang als Elektroden in einem Wasserzersetzungsapparat gedient hatten, bei der Trennung von der Kette nach einer sehr kurzen Pause noch einen schwachen Gaserzeugungsprocess unterhielten; doch so, dass der Golddraht, an welchem sich ursprünglich Oxygen entwickelt hatte, jetzt Hydrogen gab und umgekehrt. Als Ritter zwei Wasserbehälter, in welche die Elektroden tauchten, durch einen Golddraht verband und nach einiger Zeit diesen Golddraht mit seinen Enden an die Zunge legte, konstatirte er auch hier die Umkehrung der Polarität. Von allen Körpern der Spannungsreihe scheinen ihm nur Zink, Zinn und Blei für derartige Versuche wenig oder gar nicht geeignet. Es kommt das daher, dass diese Metalle am leichtesten oxydirt werden und das gebildete Oxyd entweder gleich abfällt oder doch ein sehr schlechter Leiter ist. Von Interesse ist auch die Bemerkung Ritter's, dass die Metalldrähte durch häufige Wiederholung dieses Versuches hierzu passender werden. Darauf wurden bekanntlich Planté und dessen Nachfolger erst wieder aufmerksam. — Die Veränderung, welche mit den Drähten vor sich gegangen ist, hat jedoch keinen dauernden Bestand. Lässt man dieselben ungeschlossen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden liegen, so ist ihre ganze Wirksamkeit für den sekundären Strom verloren. Schliesst man sofort nach

[3]) Voigt's Magaz. f. d. neuest. Z. der Naturkunde VI, p. 104. 1803.

der Herausnahme, so liefern sie einen sehr schnell abfallenden Strom und scheinen sehr bald ganz erschöpft; doch genügt eine Ruhepause ausserhalb des Schliessungskreises, um von Neuem eine, wenn auch schwächere, sekundäre Wirkung zu ermöglichen.

55. Diese vorangegangenen Erfahrungen leiteten Ritter[4]) auf die Idee, Ladungssäulen zu bauen. Er nimmt 50 Kupferplatten von der Grösse eines Thalers und der Dicke eines Kartenblattes, die trennt er durch 49 kochsalznasse Pappen von zwei Quadratzoll Fläche, sodass die Säule mit Kupfer beginnt und Kupfer schliesst, also durch sich selbst nicht den geringsten Strom liefert. Das eine Ende dieser Säule A verbindet er mit dem +, das andere mit dem — Pol einer aus 100 Lagen Kupfer-Pappe-Zink bestehenden Volta'schen Säule und lässt den Strom 5 Minuten durch diese Säule A gehen. Schliesst man jetzt die Säule A, nach Trennung von der Volta'schen, schnell durch einen Eisendraht in sich selbst, so hat man die Funkenbildung wie bei einer Volta'schen Batterie, desgleichen die Verbrennung von Gold- und Silberschaum. Die chemische Wirkung der Säule gab Aufschluss über die Polarität. Das Ende von A, welches mit dem + Pol in Verbindung gewesen war, lieferte Oxygen, dasjenige, welches mit dem — Pol verbunden war, gab Hydrogen, sodass die Stromrichtung in der Säule A nach Trennung von der Volta'schen Batterie entgegengesetzt ist wie vor derselben.

So stark auch die anfänglichen Ladungen sind, sodass man alle Erscheinungen, welche an der Volta'schen Säule beobachtet werden, auch hier hervorrufen kann, so bald erstirbt doch die Wirkung in der geschlossenen Säule A. Auch hier zeigen sich die sogenannten „Erholungen" der Säule, indem sie nach einigen Minuten der Oeffnung von Neuem Strom liefert. Ueber die beobachtete langsame Entladung der Kette in ungeschlossenem Zustande bemerkt Ritter richtig, dass dieselbe nicht etwa durch einen Verlust der Spannung nach aussen hervorgerufen werde, sondern durch eine innere Entladung.

56. Von den weiteren Experimenten[5]) sind von Interesse nur diejenigen, welche Ritter zu der richtigen Bemerkung führten, dass zwei von einander unabhängige Säulen A von gleicher Plattenzahl, nach ihrer Ladung zusammengelegt, wohl die doppelte

---

[4]) Voigt's Magaz. f. d. neuest. Z. der Naturkunde VI, p. 115. 1803.
[5]) ibid. p. 182.

Spannung der einfachen Säule geben, aber dass die Stromstärke nicht die doppelte sei, sondern erheblich niedriger, sodass unter Umständen gar keine Stromvermehrung einträte. Noch wichtiger ist, dass Ritter den Einfluss der Vergrösserung der Oberfläche bei den Ladungssäulen richtig gefunden hat. Er sagt: Während bei einer Volta'schen Säule die Vergrösserung der Platten nur eine Verstärkung in Bezug auf Funkengeben und Verbrennungserscheinungen giebt, während dieselbe für chemische Wirkungen ganz unwirksam ist, wird durch die Vergrösserung der Platten bei der Ladungssäule eine allgemeine Erhöhung ihrer Wirksamkeit erreicht. Während jene Säulen aus zwei quadratzölligen Platten eine Wasserzersetzung überhaupt nicht gaben und nur geringe Funken, lieferte eine aus 64 Quadratzoll breiten Platten gebaute Säule, auf gleiche Weise geladen, zehn Minuten lang Gasentwickelung, die anfangs stark war und allmählich schwächer wurde, auch gab sie Funken von 10—12 Linien Länge. Hieran schliesst Ritter die Hoffnung, dass die von ihm erfundene Ladungssäule für die Berührungselektricität dieselbe Rolle spielen werde, wie die Leydener Flasche für die Reibungselektricität, nämlich als Ansammlungs- und Verstärkungsapparat, da der weiteren Vergrösserung der Platten nichts im Wege stehe und durch Auswahl geeigneterer Platten, als es die Kupferplatten seien, man die Resultate noch verbessern könne. — Würde Ritter heute die Verwendung von Akkumulatoren mit grosser Oberfläche sehen, so würde seine Hoffnung zwar erfüllt sein. Dass aber mehr als 80 Jahre vergehen mussten, ehe die Lösung der von ihm gestellen Aufgabe gelingen konnte, liegt zum grossen Theil in der mangelhaften Berücksichtigung der Vorarbeiten, die wir heutzutage, wo Jeder etwas Neues erfinden will, den Leistungen unserer Vorfahren gegenüber an den Tag legen, und an der ganz auffallenden Nichtbeachtung der Ritter'schen Arbeiten durch seine Nachfolger.

57. Freilich war Ritter in der theoretischen Erklärung des Ladungsvorganges nicht glücklich. Die Volta'sche Säule giebt nach ihm Elektricität an die Platten der Ladungssäule ab, und in demselben Maasse, wie die zwischenliegenden Pappscheiben schlecht leiten, wird von dieser Ladung auf den einzelnen Metallplatten um so mehr zurückgehalten; dabei sinkt die Spannung an den Polen der Volta'schen Säule allmählich bis zu einem bestimmten Grade. Sobald dies konstante Maass erreicht ist, ist die Ladung beendet, denn jetzt wird die von der Volta'schen Säule abgegebene Elek-

tricitätsmenge durch die Ladungssäule einfach hindurch geleitet. So entsteht also an den Seiten der Metallplatten abwechselnd eine positive und negative elektrische Ladung, die, sobald die Ladungssäule von der primären getrennt wird, durch die trennende Pappschicht hin anfängt, sich zu entladen in dem Maasse der Leistungsfähigkeit dieser Schicht; auf diese Weise erklärt sich auch die Selbstentladung bei offener Kette.

58. Nach Ritter ist das Ganze also ein Spannungszustand, wie er die Leitung überhaupt als eine fortschreitende molekulare Ladung auffasste. Volta[6]) war es, der diese Sache richtig stellte und zeigte, dass freilich die an einer Pappschicht liegenden Seiten der Kupferplatten entgegengesetzt elektrisch seien, aber nicht durch Ansammlung statischer Elektricität, sondern durch die Ablagerung der Zersetzungsprodukte des Wassers oder der Flüssigkeitsschicht, welche die Metallplatten trenne. So lange nämlich der Strom der Volta'schen Säule durch die Ladungssäule geht und das Wasser der Pappscheiben zersetzt, so lange bildet sich an der nach dem positiven Pol der primären Säule gerichteten Seite Sauerstoff, an der entgegengesetzten Wasserstoff, und diese Gase werden an den Platten gehalten, da ihrem Entweichen durch den Druck der Pappe an die Metallplatten grösserer Widerstand entgegensteht, als in einem Zersetzungsgefäss. So entsteht eine Säule mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten (den Gasen) und einem Metalle, nach Art der von Davy gebauten, und die Entladung einer solchen Säule besteht in der allmählichen Wiedererzeugung des Wassers. Volta erklärt hier also zum ersten Male die „Gaspolarisation".

Später hat Ritter[7]) diese Anschauung auch adoptirt, er sagt: die Seiten der Metallplatten haben eine Oxygenation und eine Hydrogenation erfahren, ohne dass die Metalle selbst eine äusserlich wahrnehmbare Veränderung zeigen. Aber die Enden eines Golddrahtes, die als positive oder negative Elektroden gebraucht wurden, verhalten sich elektrisch, wie zwei verschiedene Metalle der Spannungsreihe, nur mit dem Unterschiede, dass sie diesen Zustand nach kurzer Zeit wieder verlieren. Besonders zeigt sich diese Veränderung an dem negativen Pol. Während am positiven Pol nur Gold, Stahl, Platin und in geringerem Grade Silber, Eisen und Kupfer diese Veränderung der Polarität aufweisen, Blei, Zink

---

[6]) Gilb. Annal. 19, p. 490. 1805.

[7]) Allgem. Journal für Chemie Bd. III, p. 696.

und Zinn aber fast gar nicht, sind die negativen Elektroden, ganz gleichgültig, aus welchem Metall sie bestehen, einer derartigen Veränderung ihrer Oberfläche unterworfen. — Es spielt deswegen auch das hydrogenisirte Metall in allen derartigen Untersuchungen die Hauptrolle, z. B. in der Brugnatelli's[8]). Dieser betont aber auch die Veränderungen, welche die + Elektrode erfährt; hier findet er ausser den Oxyden, die ja schon längst nachgewiesen waren, und die für die Zwecke der Polarisation keine Rolle spielen, wenn sie nicht elektromotorisch wirksam sind, die von ihm so bezeichneten Hydrate. Besonders instruktiv sind seine Versuche mit Silberelektroden. An dem negativen Draht fand er das schon bekannte schwarze hydrogenisirte Silber, am positiven aber zeigte sich eine grosse Menge brauner schwammiger Substanz, welche sich beim Trocknen an der Luft und nachherigem Reiben wieder als reines, weisses Silber darstellte, „es war also eine Verbindung von Silber mit Wasser", schliesst Brugnatelli daraus.

59. Bis zu diesem Punkt war die Erkenntniss bereits gediehen, als durch einige neue Beobachtungen derselben Art plötzlich die ganze Forschung in eine verkehrte Richtung kam und dadurch fast 20 Jahre aufgehalten wurde. Diese Erscheinungen sind unter dem Namen der unipolaren Leitung zusammengefasst, und ihre Beobachtung rührt fast ausschliesslich von Erman[9]) her. Die beobachtete Erscheinung mag an dem Hauptbeispiel, welches Erman benutzte, erklärt werden. Erman nimmt ein prismatisches Stück recht trockener Seife (die geringste Feuchtigkeit hindert den Erfolg) und verbindet dasselbe durch einen hineingesteckten Draht mit dem Erdboden, dann steckt er in das andere Ende einen Draht von einem Pole einer isolirten Volta'schen Säule; sofort wird die Spannung an diesem Pol verschwinden; die Elektricität ist durch die Seife völlig zur Erde von diesem Pol abgeleitet, während der freie Pol das Maximum seiner Ladung erhält. Diese völlige Ableitung gilt für den positiven, wie für

---

[8]) Journ. de Phys. T. 62, p. 298.

[9]) Die Literatur über die unipolare Leitung stelle ich hier zusammen: Erman: Gilb. Annal. 22, p. 14. 1806; ib. 28, p. 310. 1808; Prechtl: Gilb. Annal. 35, p. 97. 1810; Brande: Gilb. Annal. 52, p. 383. 1816; Configliachi und Brugnatelli: Gehlen's Journ. 8, p. 319, spec. p. 342; Pohl: Process der galv. Kette p. 230; Pfaff: Kastn. Arch. 11, p. 394; Biot: Bullet. des sciences 1816, p. 103; Becquerel: Pogg. Annal. 11, p. 437.

den negativen Pol. Werden jetzt aber beide Pole durch die Seife geschlossen, indem die Poldrähte hineingesteckt werden, so bleiben beide Pole geladen, so scheint die Seife also Nichtleiter zu sein. Dies ist jedoch nur für die positive Elektricität der Fall; die negative wird nämlich abgeleitet, wie sich ergibt, wenn in die Seife ausser den beiden Poldrähten seitwärts wieder der zur Erde gehende Draht gesteckt wird. In demselben Augenblick zeigt sich der negative völlig entladen, während der positive Pol das Maximum der Divergenz am Goldblattelektroskop hervorruft. Auch wenn man den Erddraht ganz nahe an den positiven Draht in die Seife steckt, bleibt die positive Elektricität hier ungeschwächt, während die negative völlig abgeleitet wird. Gerade so verhält sich trockner Eiweissstoff und die Flamme des Phosphors; darum fasst Erman diese Körper als negativ unipolare Leiter zusammen.

Dem gegenüber giebt es eine Reihe von Körpern, wo dieselbe Ableitung für den positiven Pol statt hat, während der negative isolirt zu bleiben scheint. Dahin gehören die Flammen, in welchen Wasserstoff verbrennt, also die von Alkohol, von Fetten und ätherischen Oelen, von Wachs, Kampher, Harz und Wasserstoff selbst. Diese werden daher als positiv unipolare Leiter zusammengefasst.

Später glaubte Erman auch die Metalle mit verschiedener Leitungsfähigkeit für positive und negative Elektricität behaftet gefunden zu haben. Jedenfalls beherrschte dieser Irrtum die ganze Zeit bis 1825, obwohl es nicht an Experimenten fehlte, welche die Anhänger dieser Theorie hätten eines Besseren belehren können.

60. Auch als man sich von der unipolaren Leitung frei machte, hat man doch nicht das Richtige getroffen, indem man glaubte, diese Erscheinungen durch die Annahme eines ganz besonderen Uebergangswiderstands erklären zu können, der sich beim Uebergang der Elektricität von einem Körper in den andern geltend mache, und der für die verschiedenen Körper verschieden, aber auch für positive und negative Elektricität nicht gleich gross sei. Dieser Uebergangswiderstand hat lange Zeit geherrscht, und noch bis in die neueste Zeit spukt er in sehr vielen Lehrbüchern als ein geheimnissvolles Etwas, was zu erklären nicht möglich ist. Wir wissen ja schon aus den ersten Experimenten mit der Säule, wie durch die Bildung von Oxyden an den positiven Elektroden die Stromstärke reducirt war. Schon Ritter und Davy hatten darauf

aufmerksam gemacht, dass diese Oxyde ausnahmslos schlechte Leiter der Elektricität seien, und dass daher der Strom geschwächt werde. Es war ferner von beiden schon auf die Concentrationsänderung an den Elektroden aufmerksam gemacht; auch dies konnte und musste sogar eine Widerstandsänderung bedingen. Aber dies alles meinen die Anhänger der Lehre vom Uebergangswiderstand nicht; sie fassen denselben als einen durch die Eigenschaft der Elektricität und ihr Verhältniss zu den materiellen Körpern bedingten Widerstand auf, den die Elektricität einem derartigen Uebergange entgegensetzte.

Wir müssen zugeben, dass diese Vorstellung logisch möglich ist; allein eine Konsequenz, die wir aus diesem mysteriösen Widerstand, der doch als eine Kraft aufzufassen ist, ableiten, wird uns zeigen, dass die Annahme eines solchen unstatthaft ist. Wenn nämlich beim Uebergange der Elektricität von einem Metall, z. B. Kupfer, in eine Flüssigkeit z. B. Wasser, ein besonderer Uebergangswiderstand zu überwinden wäre, so könnte dieser doch nur als eine Kraft wirken, die entweder die Elektricität vom Wasser fortstiesse, oder die Elektricität zum Kupfer hinzöge; es ist ganz gleich, ob man diese Kraft als einfache oder als Resultante aus mehreren auffasst, der Effekt bliebe stets derselbe. Da nun jeder Körper neutral elektrisch ist, oder nach anderer Auffassung ein bestimmtes Quantum Elektricität besitzt, so müsste diese selbige Kraft ja auch wirken, wenn Kupfer und Wasser ausserhalb der Kette sich berühren. In der That wirkt da eine solche Kraft, die Spannungsdifferenz oder die elektromotorische Kraft, welche wir bei der Erklärung des Stromes schon lange benutzten. Das heisst aber dann nichts Anderes als: der Uebergangswiderstand stellt sich als elektromotorische Gegenkraft heraus; dann fehlt ihm aber jeder besondere Nimbus, und wir gebrauchen ihn nicht mehr als etwas Neues; denn mit dieser Kraft haben Volta und Ritter auch schon gerechnet.

Wenn wir nun auch einsehen, dass der Uebergangswiderstand als solcher nicht existiren kann, so sind wir es der Bedeutung der Vertreter dieser Ansicht doch schuldig, die Untersuchungen über diesen Uebergangswiderstand etwas zu beachten. Die ersten Beobachtungen wurden von Marianini[10]) gemacht, indem er durch

[10]) Schweig. Journ. 49, p. 300 u. 452. 1827. Die übrige Literatur für den Uebergangswiderstand stelle ich hier zusammen; Marianini: Saggio di esperienze elettrom. Venedig 1825, spec. pp. 44, 66, 114, 118, 148, 200 etc. de la Rive: Ann. de Phys. et de Chim. 28, p. 190; 37, p. 225 ff., spec. p. 256;

Einfügen von „Zwischenplatten“ in die Flüssigkeitszellen der Kette eine sehr merkliche Abnahme der Stromstärke wahrnahm. Diese Zwischenplatten sind aus beliebigem Metall einzeln in die Flüssigkeit eingesenkt, so dass der Strom durch sie hindurch muss. Je grösser die Anzahl der Platten, desto grösser die Schwächung der Stromstärke. Marianini wollte dies durch den Uebergangswiderstand erklären und fasste ihn als eine Art Reflexion auf. Selbst wenn man den Strom als eine Fortpflanzung von Schwingungen ansieht, würde diese Reflexion doch auf Schwierigkeiten stossen wegen der dann nothwendig eintretenden Bedeutung der Neigungswinkel der Platten gegen die Stromrichtung. Davon ist aber nichts beobachtet worden.

Fechner erklärt diese Schwächung richtiger als die Folge eines Ladungsphänomens. Die beiden Seiten der Zwischenplatten sind entgegengesetzt geladen, wie die ihnen gegenüber liegenden Dräthe, welche den Strom in die Flüssigkeit einführen. Allerdings führt Fechner auf diese Ladung der Zwischenplatten den grössten Theil der Schwächung des Stromes zurück, und es ist damit die Bedeutung der Polarisation als Gegenkraft konstatirt. Aber Fechner nimmt an, dass zur Erzeugung dieser Polarisation eine gewisse Zeit gehört, die Schwächung durch Zwischenplatten sich also nicht gleich vollziehen kann. Nun fand er eine solche Schwächung aber bereits in der ersten Sekunde des Stromschlusses, wenn auch nur gering. Das macht es ihm wahrscheinlich, dass doch ein, wenn auch nur geringer, Uebergangswiderstand existire, der freilich dann durchaus nicht die Bedeutung habe, wie Marianini und de la Rive meinten. Ja, er sagt sogar: Es ist denkbar, dass dieser Widerstand ursprünglich gar nicht besteht und erst durch die Zersetzung, die chemische Aktion, erzeugt wird. Wenn also auch nach Fechner die Existenz eines solchen specifischen Uebergangswiderstandes nicht behauptet werden kann, will er doch unter dem Namen Uebergangswiderstand die Gesammtheit der Erscheinungen zusammenfassen, welche eine derartige Schwächung des Stromes durch die Berührung fester und flüssiger Leiter bedingen.

Nobili: Schweig. Journ. 53, p. 445; Davy: Schweig. Journ. 52, p. 60; Seebeck: Abhandl. d. Berl. Akad. 1820/21, p. 309; Schweigger: i. s. Journ. 31, p. 1; Fechner: Biot's Lehrbuch der Physik, deutsche Bearb. von Fechner, 2. Auflage, III, p. 180 ff., pp. 224, 250 etc.; Schweig. Journ. 60, p. 17; Maassbestimmung der galvanischen Kette pp. 34, 236; Matteucci: Annal. de Chim. et de Phys. 63, p. 256; 66, p. 277; Faraday: Exper. research. Ser. 8, No. 1008; Poggendorff: s. Annal. Bd. 52, p. 497; 61, p. 586.

In seinen Massbestimmungen hat Fechner nun eine grosse Anzahl von Messungen über diesen Uebergangswiderstand ausgeführt und findet, „dass derselbe im umgekehrten Verhältniss der erregenden Oberfläche steht; er nimmt im Verfolge der Wirkungsabnahme der primären Kette immer mehr zu; er nimmt ab mit der Quantität Säure, die man der Flüssigkeit zusetzt. Zu Anfang der Schliessung ist der Uebergangswiderstand gleich für die positive und negative Elektrode, später ist er grösser für die negative. Die Uebergangswiderstände für die einzelnen Platten addiren sich zum Gesammtübergangswiderstande. Für geringe Widerstände im Schliessungskreise ist der Uebergangswiderstand konstant, bei Vergrösserung des Widerstandes nimmt jener aber ab. Bei verschiedenen Grössen der Elektroden ist der Uebergangswiderstand grösser, wenn die positive Platte grösser ist.“ Es stellt sich dasselbe Resultat auch für die Wirkung eines Elementes heraus, ohne dass ein elektrolytischer Apparat eingeschaltet wäre. Unter Zugrundelegung des Ohmschen Gesetzes würde man nach Fechner also schreiben müssen:

$$I = \frac{E}{d + lc + w'},$$

wo I die Stromintensität, E die elektromotorische Kraft, d der Leitungswiderstand des Elements, lc der der äusseren Leitung, w der Uebergangswiderstand ist. Ich bemerke jedoch nochmals, dass Fechner auch ausdrücklich anerkennt, dass alle diese Erscheinungen durch die Annahme einer elektromotorischen Gegenkraft, die sich ja auch als Widerstand betrachten lasse[11]), erklärt werden könnten, wenn er eine solche Erklärung auch zunächst nicht für richtig hält.

Fechner ist dementsprechend auch geneigt, die unipolare Leitung Erman's durch diesen Uebergangswiderstand zu erklären. Es wäre demnach bei der Seife z. B. der Uebergangswiderstand für positive Elektricität grösser von Metall zur Seife als von der Seife zum Metall, für die negative aber grösser von der Seife zum Metall als umgekehrt. Woher das freilich kommen soll, wird, wie überhaupt beim Uebergangswiderstand, so auch hier, wohlweislich verschwiegen. Configliachi und Brugnatelli[12]) nehmen freilich statt dessen eine elektromotorische Kraft, nämlich eine Spannung von geeigneter Grösse zwischen Metall und Seife, an, allein

[11]) Lehrbuch der Physik III, p. 92.
[12]) Gehlen's Journ. 8, p. 319.

sie sind auch nicht auf dem richtigen Pfade, da sie diese elektromotorische Kraft nicht durch die Polarisation entstehen lassen.

Es fehlte nun nicht an Untersuchungen, die gerade bei der Seife und überhaupt bei der unipolaren Leitung die richtige Erklärung an die Hand gaben. Da war z. B. die Beobachtung von Prechtl[13]), dass, wenn man die trockenen Enden der Polardrähte in die isolirte Seife bringt, sie nach kurzer Zeit wieder aus derselben herausnimmt und sie auf alkalisch reagirendem Papier abwischt, immer das negative Ende eine alkalische Färbung, das positive keine Färbung gibt. Oder auch die Beobachtung Pfaff's[14]), dass, wenn man 2 Säulen so schichtet, dass in der ersten Zink, feuchte Pappe, trockene Seife, Kupfer etc., in der zweiten Zink, Seife, feuchte Pappe, Kupfer etc. die Reihenfolge ist, die erste einen dauernden Strom liefert, während die zweite unwirksam bleibt.

61. Diese und eigene Versuche führten Ohm[15]) zur richtigen Erklärung dieser Erscheinungen und zur Beseitigung des Uebergangswiderstandes. Ohm zeigt zunächst durch Messung am Elektrometer, dass die Ursache der unipolaren Eigenschaft der Seife nicht in dieser selbst liegt, sondern dass der unipolare Charakter erst erzeugt wird durch den Strom. Ein Stück Seife, welches von dem Strom einmal durchlaufen ist, erscheint negativ unipolar, wird es jetzt umgekehrt, sodass der negative Draht an die Stelle des positiven tritt und umgekehrt, so scheint es positiv unipolar zu sein, bis durch die Einwirkung des Stromes wieder der negativ unipolare Charakter hergestellt ist. Da nun eine Spannung zwischen Metalldraht und Seife nicht besteht, kann der Grund nur in einer Zersetzung der Seife gefunden werden. Da am negativen Draht die Bildung des Alkali nachgewiesen ist, so wird sich am positiven Fettsäure ausscheiden. Die nichtleitende Eigenschaft der Fettsäure ist daher die Ursache, dass der Strom so sehr geschwächt wird, dass die Seife unipolar erscheint. Ist der Strom so schwach, dass eine Zersetzung nicht stattfindet, wie bei dem von einer trockenen Säule, so erscheint die Seife nicht unipolar, ebensowenig, wenn der übrige Widerstand im Schliessungskreise so gross ist, dass der Widerstand der Fettsäure dagegen verschwindet.

Bei dem Suchen nach unipolaren Substanzen, bei welchen jene Bildung am positiven Pol leicht nachweisbar sein sollte, fand Ohm

---

[13]) Gilb. Annal. 35, p. 99. 1810.
[14]) Kastner's Archiv 11, p. 291. 1827.
[15]) Schweig. Journ. 59, p. 385; 60, p. 32. 1830.

die koncentrirte Schwefelsäure, in welche er Elektroden aus Zink, Kupfer, Silber, Zinn, Messing, Gold, Blei, Platin etc. brachte. Woraus die negative Elektrode besteht, ist gleichgültig. Ist die positive Elektrode Zink, Kupfer, Messing oder Silber, so erscheint die Säure negativ unipolar; bei Blei oder Zinn zeigt sich das selten und schwach, bei Gold oder Platin nie. Die Ursache war hier leicht auffindbar. An der positiven Elektrode bildete sich schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd etc. Diese Salze aber sind sehr schlechte Leiter für Elektricität, daher scheint die koncentrirte Säure dann unipolar zu sein. Verdünnt man sie, oder taucht man die Elektroden in Wasser, worin die Salze leicht löslich sind, so verschwindet die Unipolarität.

Nahm Ohm nun Gold- oder Platinelektroden, so zeigte sich ebenfalls eine Stromschwächung. Diese rührte her von der Bildung von „Spannungsschichten" auf den Elektroden, sodass die positive Elektrode mit einer negativen Schicht, die negative mit einer positiven Schicht bedeckt war, die der ursprünglichen Stromrichtung entgegenwirkten. Ohm nennt diesen Vorgang desshalb die Bildung einer „Gegenspannung". Diese Gegenspannung bewirkt eine elektromotorische Kraft in entgegengesetzter Richtung wie die ursprüngliche Kette und kann so stark werden, dass das Resultat beider Kräfte ein verschwindend kleiner Strom wird. Ohm will damit auch die ganze Theorie des Uebergangswiderstandes beseitigen[16]), und es ist kein Zweifel, dass alle bis dahin bekannten Experimente durch diese Gegenspannung erklärt werden konnten. Allein die Anhänger des Uebergangswiderstandes gaben so leicht nicht nach, wenn auch die gleichzeitige Bildung einer Polarisation zugestanden wurde. Auf die Einzelheiten dieser Kontroverse einzugehen, ist hier nicht der Ort, ich verweise auf die unten angegebene hauptsächlichste Literatur. Nur dem Hauptvertreter des Uebergangswiderstandes müssen wir noch einige Worte widmen[17]).

62. Poggendorff glaubte nämlich in den Wechselströmen, welche eine Saxton'sche magnet-elektrische Maschine liefert,

---

[16]) Ohm: Schweigger's Journ. 63, p. 385; 64, p. 20, 133, 257. Dagegen Fechner: Schweigg. Journ. 67, p. 127. Vergleiche ferner: Vorsselmann de Heer: Bulletin des sciences phys. etc. en Néerlande 1839, Liv. V, 1840, Liv. II; Schönbein: Pogg. Annal. 47, p. 101; Henrici: ib. 47, p. 431, Bd. 46, p. 585; Lenz: ib. 47, p. 584 (damals noch Anhänger des Uebergangswiderstandes).

[17]) Poggendorff: Pogg. Annalen 50, p. 261; 62, p. 497.

eine Stromquelle zu haben, wo Polarisation nicht stattfinden könnte. Die Dauer eines einzelnen Stromes war etwa $^1/_{15}$ Sekunde, und Poggendorff meint, dass dann eine Polarisation nicht stattfinde, da eine Zersetzung durch einen solchen Strom nicht nachweisbar war. Poggendorff beobachtete nun in der Weise, dass dieser Strom durch einen Trog mit verdünnter Schwefelsäure geschickt wurde, in welche eine Zwischenplatte gesenkt werden konnte. Die Stromstärke wurde durch die Erwärmung eines Neusilberdrahtes in einem Luftthermometer gemessen. Zeigte sich nun bei Einfügen der Zwischenplatte eine Stromschwächung, so glaubte Poggendorff dadurch die Existenz eines Uebergangswiderstandes nachgewiesen zu haben. Allein schon Henrici (l. c.) hatte gezeigt, dass die Polarisation nicht erst dann eintrete, wenn die Zerzetzung sichtbar oder chemisch nachweisbar sei. Schon ohne dass eines dieser beiden Erkennungszeichen eintritt, zeigen Platten, die schwach polarisirt sind, am Galvanometer Strom. Es ist bei der Poggendorff'schen Methode auch nicht einmal nöthig, dass die Platten nach einer längeren Dauer des Versuches bei einer Prüfung am Galvanometer Strom anzeigen. Denn die Polarisation, welche der erste Stromimpuls hervorgerufen, wird der zweite Stromimpuls zerstören. Aber gerade dies Hervorrufen der Polarisation und die unmittelbar nachfolgende Aufhebung derselben ist es, welche die Stromschwächung dann bedingt. Also konnten Poggendorff's Versuche thatsächlich nichts für den Uebergangswiderstand beweisen, es ist auch hier durch die Polarisation die ganze Erscheinung erklärbar. Später ist von F. Kohlrausch[18]), Tollinger[19]) und Wietlisbach[20]) in der That gezeigt, dass auch bei diesen alternirenden Strömen Polarisation eintritt, und wie gross sie ist. Kohlrausch arbeitete mit einem Induktionsapparat und dem Dynamometer, oder auch mit dem Telephon in Differentialschaltung. In letzterem Falle wird, wenn gar keine Polarisation stattfindet, das Telephon wirklich zum Schweigen gebracht werden können, indem der Widerstand der Flüssigkeitsschicht für beide Stromrichtungen gleich wird; sobald aber eine Polarisation eintritt, ist die Stromstärke für die entgegengesetzten Richtungen

---

[18]) Pogg. Annal. Jubelband 1874, p. 290; Pogg. Annal. 154, p. 1; Wiedem. Annal. 6, p. 1; 11, p. 653.

[19]) Wiedem. Annal. 1, p. 510.

[20]) Berl. Monatsber. 1879, p. 278.

verschieden; es wird der Stromwechsel sich dann also im Telephon vernehmbar machen.

63. Doch schon vor diesen Nachweisungen war der Uebergangswiderstand durch Lenz[21]) beseitigt. Selbst ursprünglich Anhänger dieser Theorie, stellte Lenz Versuche an, welche die Rolle, die Polarisation und Uebergangswiderstand spielen, feststellen sollten. Dass nämlich auch bei ganz momentanen Strömen doch Polarisation auftrete, hatte Vorsselmann de Heer (l. c.) bereits gezeigt. Lenz schliesst ein Element, welches konstanten Strom liefert, durch einen nur metallischen Leiter, in welchen ein Widerstandssatz eingeschaltet ist, und misst die Stromstärke an der Tangentenbussole. Wenn diese den Ablenkungswinkel α zeigt, sei der Rheostatenwiderstand = a, dann ist die Stromstärke

$$J = \frac{E}{w + a},$$

wenn E die elektromotorische Kraft, w den in Element und Leitung vorhandenen Widerstand mit Ausnahme des Rheostatenwiderstandes bezeichnet. Jetzt wird eine Flüssigkeitsschicht von der Länge d und dem specifischen Leitungswiderstand λ für die Längeneinheit eingeschaltet. Die elektromotorische Kraft der Polarisation sei p, dann ist jetzt, wenn der Ausschlag an der Tangentenbussole wieder = α sein soll, der Rheostatenwiderstand a^1 nothwendig. Dann ist

$$J = \frac{E - p}{w + a^1 + d \,.\, \lambda + L},$$

wenn L der hypothetische Uebergangswiderstand ist. Setzt man nun die für E ausgerechneten Werthe dieser beiden Gleichungen gleich, so folgt

$$a - a^1 = d \,.\, \lambda + L + \frac{p}{J}.$$

Durch zahlreiche Versuche ergiebt sich aber

$$a - a^1 = C + \frac{m}{J},$$

wo C und m Konstante sind. Ist also L = 0, so muss p = m = einer Konstanten sein; ist p = 0, so muss L umgekehrt proportional sein der Stromstärke; giebt es ein p und ein L, so muss beides

---

[21]) Pogg. Annal. 59, p. 203 und 407. 1843.

der Fall sein. Es zeigt sich nun bei den Versuchen, dass, wenn beides angenommen wird, für Uebergangswiderstand und für Polarisation die Tiefe des Eintauchens der Elektroden gleichgültig sein muss. Da nun die elektromotorische Kraft unabhängig von der Grösse der Berührungsfläche ist, und p als elektromotorische Kraft wirkt, folgt, dass L innerhalb der Beobachtungsfehler = O sein muss. Es wäre also nur möglich, dass ein derartiger besonderer Widerstand existirte, wenn er unmessbar klein wäre. Ein solcher nützt aber für die Erklärung des Vorganges nichts, also muss man den Uebergangswiderstand fallen lassen.

64. Immer aber muss beachtet werden, dass durch die Concentrationsänderungen die Leistungsfähigkeit des Elektrolyts wesentlich verändert wird, doch hat dies mit einem Uebergangswiderstand nichts zu thun. Es ist auch der Uebergangswiderstand mit dem Ohm'schen Gesetz ganz unvereinbar. Man fasst daher eine Annahme eines besonderen Uebergangswiderstandes auch wohl als ein Leugnen des Ohm'schen Gesetzes auf, und es hat sich dieser Kampf um das Ohm'sche Gesetz bis in unsere Tage erstreckt. Während für die festen und elektrolytischen Leiter jetzt das Gesetz wohl allgemein als gültig angenommen ist, hat es in Bezug auf die Gase noch eine ganze Reihe von Zweiflern gefunden.

Die Leitungsfähigkeit der Gase ist bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt sehr fraglich, nach neueren Untersuchungen [22]) scheinen sie die einzigen vollkommenen Isolatoren zu sein. In glühendem Zustände leiten sie jedoch die Elektricität. Für diesen Zustand blieb die von Erman behauptete Unipolarität bis heute vielfach ein unangefochtenes Dogma. Aber auch hier ist der unipolare Charakter nicht nachweisbar. Bei der Leitungsfähigkeit der Flammen hat man nämlich noch mehr sekundäre Erscheinungen zu berücksichtigen als bei der Elektrolyse. Hier treten elektromotorische Kräfte ein durch die verschiedenen Bestandtheile der Flamme selbst, durch die Berührung der Elektroden mit diesen verschiedenen Dämpfen, durch die verschiedene Temperatur der Elektroden als Thermoströme etc. Ich habe schon vor mehreren Jahren gezeigt, dass wenn man die Versuche so anordnet, dass alle jene selbstständigen Stromquellen vermieden werden, das Ohm'sche Gesetz für die Leitung der Flammen gerade so gilt, wie für

[22]) Luvini: La Lum. électr. XXIV, p. 457, XXV, p. 74 u. 122. 1887.

andere Leiter. Es ist hier nicht der Ort, auf diese Verhältnisse näher einzugehen, da sie mit der gegenwärtigen Aufgabe nichts zu thun haben; aber man wird gut thun, auch hier auf Unipolarität zu verzichten. Ich will nur noch bemerken, dass Untersuchungen mit dem Elektrometer bei Flammen möglichst zu vermeiden sind, wenn man derartige Fragen untersuchen will, da die Flamme in ihrer Reibung an festen Leitern eine Quelle starker Spannungselektricität darstellt, die Konstanz dieser Ladung aber eine sehr geringe ist, sodass vergleichende Versuche kaum ausführbar sein möchten[23]).

b) Gaspolarisation.

65. Was nun die Gaspolarisation selbst angeht, so kehren wir zurück zu den Lenz'schen[24]) Untersuchungen, welche hierfür gültige Gesetze zuerst bieten. In Verbindung mit Saweljew stellte er 1846 folgende 3 Sätze als Resultat der Versuche mit verschiedenen Elektroden und verschiedenen Flüssigkeiten hin: 1. Die Polarisation der Elektrodenplatten findet nicht statt, sobald keine Gase an ihnen entwickelt werden; die nächste Ursache der Polarisation sind also die Gase. 2. Die Polarisation, welche entsteht, wenn eine Flüssigkeit zwischen Elektroden zersetzt wird, ist die Summe der an jeder Elektrode erzeugten Polarisation. 3. Die Polarisation und die elektromotorischen Kräfte summiren sich in algebraischem Sinne in jeder Zersetzungszelle. Diese drei Sätze sind durch spätere Untersuchungen im wesentlichen bestätigt, während zwei noch folgende weniger allgemein gültig sind. In Bezug auf den ersten Satz muss man daran denken, dass Lenz nur Elektrolysen, wo die Zersetzungsprodukte als Gas auftreten, im Auge hat, er also die später zu besprechende Polarisation durch feste Schichten überhaupt nicht mit berücksichtigen konnte. Er wendet sich damit besonders gegen die

---

[23]) Die Literatur über das Verhalten der Flamme ist ausser durch Ermans citirte Arbeit wesentlich durch folgende Namen dargestellt: Matteucci: Phil. Mag. 8, p. 400. 1854; Becquerel: Ann. de Chim. et de Phys. III, 39, p. 359; 42, p. 409; Hittorf: Pogg. Annal. 136, p. 233, Jubelband p. 435; Hankel: Abhandl. der sächs. Gesellsch. der Wissensch. 7, p. 1. 1859; Hoppe: Wiedem. Annal. 2, p. 83; Braun: Pogg. Annal. 154, p. 481; Wiedem. Annal. 3, p. 436; Herwig: Wiedem. Annal. 1, p. 516; 4, p. 460.

[24]) Pogg. Annal. 67, p. 497.

damals noch viel verbreitete Meinung, als ob die Polarisation ein Ladungsvorgang sei.

Ganz analog hatte sich auch Schönbein[25]) bereits 1839 ausgesprochen: Alle sekundären Ströme, welche durch sogenannte polarisirte Körper erregt werden, haben ihre Quelle in einer gewöhnlichen chemischen Aktion, die entweder in einer Vereinigung von Stoffen oder in einer Zersetzung einer chemischen Verbindung besteht. Bei Elektrolyten ist Stromleitung und Elektrolysation dieselbe Sache. Das beste und sicherste Kennzeichen, an welchem das Stattgefundenhaben einer Elektrolysation erkannt wird, ist der polarisirte Zustand der Elektroden. Damit erklärt Schönbein auch die Ritter'schen Ladungssäulen.

66. Es war nun natürlich, dass man, wie bei jenen Ladungssäulen, auch den durch die Polarisation der Elektroden der Zersetzungszelle gelieferten Strom selbstständig untersuchte; denn in Fechner's und Ohm's Arbeiten war die Polarisation nur als Stromschwächung aufgetreten, nicht als selbstständige Stromquelle. Will man dies untersuchen, so kommt Alles darauf an, dass man den Polarisationsstrom unmittelbar nach Aufhören des primären Stromes schliesst. Zu dem Zweck bedient man sich eines Schlüssels oder einer Wippe. Da diese Apparate auch bei der Anwendung der Akkumulatoren von Wichtigkeit sind, werde ich dieselben hier näher beschreiben.

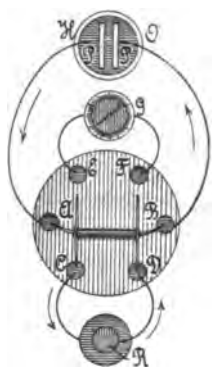


Fig. 1.

Handelt es sich nur um den Nachweis der Polarisation oder um die Untersuchung derselben in einer Polarisationszelle, so bedient man sich entweder der einfachen Wippe, wie sie beistehende Fig. 1 zeigt. R ist das primäre Element; von den Polen desselben gehen Leitungsdrähte in die auf einem Holzbrett angebrachten Quecksilbernäpfe C und D. Auf demselben Brett sind noch vier Löcher A, B, E, F für Quecksilber eingebohrt, und die darüber ruhende Wippe besteht aus zwei metallischen Dreizacken, die unter sich durch einen isolirenden Griff verbunden sind. In der

[25]) Pogg. Annal. 47, p. 101.

in der Figur gegebenen Stellung liegt die Wippe so, dass durch die Zinken der Napf C mit A, D mit B leitend verbunden ist. Von A und B führen Leitungsdrähte zur Polarisationszelle, wo an den bezeichneten Elektroden Sauerstoff (O) und Wasserstoff (H) abgeschieden wird. Ist der Strom eine Zeitlang hindurch gegangen, so legt man die Wippe um, so dass durch die Zinken jetzt A mit E, B mit F verbunden sind; von E und F aus wird der Strom durch ein Galvanometer geführt.

Wenn man den Quecksilberkontakt vermeiden will, der bei feinen Messungen leicht zu Störungen Veranlassung giebt, so bedient man sich eines Kommutators mit schleifenden Federn, wie ihn beistehende Skizze (Fig. 2 a) darstellt. In der Mitte eines Brettes J befindet sich ein drehbarer Zapfen von Holz, der an einer

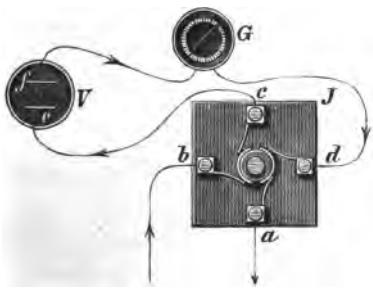


Fig. 2a.

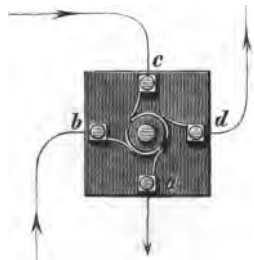


Fig. 2b.

kleinen Scheibe auf dem äusseren Rande zwei halbseitige Metallreifen (aus Messing) trägt, die sich nicht ganz berühren. Auf diesen Reifen schleifen die Federn a, b, c, d. In a und b endigen die Poldrähte von der primären Stromquelle, während von c und d die Leitungsdrähte für einen Stromkreis, in welchen die Zersetzungszelle V und das Galvanometer G eingeschaltet sind, ausgehen. In der angegebenen Stellung geht der Strom des primären Kreises von b durch den Reifen nach c, von da durch die Zersetzungszelle und das Galvanometer nach d, von wo durch den zweiten Reifen der Strom nach a und so zurück zum negativen Pol geleitet wird. Dreht man den Zapfen um 90 Grad (Fig. 2 b), so ist jetzt a und b direkt verbunden und ebenso c und d; dann steht also die Polarisationszelle mit dem Galvanometer allein in Verbindung. Hierbei ist von Vortheil, dass auch während der

Ladungszeit die Stromstärke gemessen werden kann, was übrigens bei einer leicht ersichtlichen Aenderung der obigen Einschaltungsweise bei der Wippe auch erreicht werden kann; von Nachtheil ist die Schliessung des primären Elementes in sich selbst, und daher ist solche Schaltung nicht zu empfehlen.

Besser beobachtet man dann mit einem Schlüssel, wie Fig. 3 ihn zeigt. Auf dem Brett A befindet sich ein um die Axe N, welche mit der Schraube M dauernd durch einen Metallstreifen verbunden ist, drehbarer Hebelarm K, welcher an seinem Ende einen Messingbolzen O trägt. Dieser schleift nach links gedreht mit seinem unteren Ende Q an der in der Schraube H befestigten Schleiffeder, nach rechts gedreht an einer analogen Feder, die mit ⏚ verbunden ist. Werden nun die Poldrähte der primären Stromquelle S mit H und der einen Platte P der Zersetzungszelle, dann die zweite Platte P^1 mit M verbunden, so ist bei der Stellung

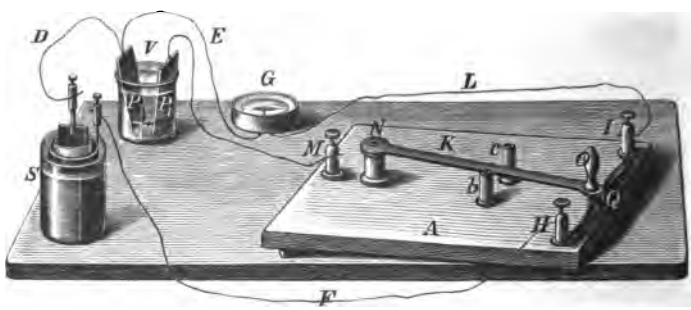


Fig. 3.

des Hebels K nach links der Strom so geschlossen, dass er durch die primäre (S) und sekundäre (V) Zelle geht. Nun wird ein fernerer Draht von P zum Galvanometer G geleitet, welches mit ⏚ leitend verbunden ist. Legt man dann den Hebel nach rechts, so ist das primäre Element ausgeschaltet und das sekundäre mit dem Galvanometer geschlossen. Will man bei dieser Einrichtung den Strom auch während der Ladung messen, so braucht man das Galvanometer nur zwischen P^1 und M einzuschalten und die Platte P direkt mit ⏚ zu verbinden.

67. Da es sich in der Regel darum handeln wird, mehrere Polarisationszellen zu laden, und deren Polarisation zu messen oder zu benutzen, so ist dabei zu beachten, dass durch das Ohm-

sche Gesetz vorgeschrieben wird, wie man beim Laden und Entladen zu verfahren hat. Nach dem Ohm'schen Gesetze ist

$$J = \frac{E}{w},$$

und w ist zu theilen in inneren und äusseren Widerstand. Um bei der Ladung also einen möglichst hohen Nutzeffekt zu erzielen, ist es nothwendig, den Widerstand in den Ladungszellen bei konstanter Stromquelle zu verringern. Denn offenbar wird, wenn der Widerstand einer Ladungszelle mit w', der der übrigen Leitung mit w'' bezeichnet ist, und wenn w'' klein ist im Verhältniss zu w', die Intensität des Stromes nahezu um das n fache vermehrt, wenn der Widerstand w' auf den n ten Theil reducirt wird, da

$$J = \frac{E}{w' + w''}.$$

Die Verringerung des Widerstandes in der Zelle lässt sich durch Vergrösserung der Oberfläche erreichen, da der Widerstand umgekehrt proportional ist dem Querschnitt der Strombahn. Habe ich also Platten von der Grösse a, so werden Platten von der Grösse n a mit entsprechendem Querschnitt der Flüssigkeitsschicht nur den n ten Theil des Widerstandes liefern. Sollen daher n Zellen geladen werden, in welchen die Elektroden einzeln die Oberfläche a haben, und der Widerstand einer Zelle w' ist, so wird, wenn alle positiven Elektroden zusammen an das positive Polende der primären Stromquelle und alle negativen Elektroden an das negative Polende derselben geschaltet sind, die Oberfläche der Anode n a, die der Kathode ebenfalls n a sein und der Widerstand $\frac{w'}{n}$, dann ist

$$J' = \frac{E}{\frac{w'}{n} + w''} = \frac{n\,E}{w' + n\,w''}.$$

Ist w'' also klein, so wird J'' nahezu $= n\,J$ sein. Dies ist die Parallelschaltung, die bei der Ladung der Polarisationszellen stets zu wählen ist, aber unter Umständen auch bei der Entladung von Wichtigkeit ist, worauf wir später zurückkommen werden.

Im Allgemeinen wird bei der Entladung aber nicht die Parallelschaltung, sondern die Hintereinanderschaltung nothwendig

sein. Bezeichnet jetzt E′ die elektromotorische Kraft einer sekundären Zelle, so würde bei Parallelschaltung die Vermehrung der Zellen diese elektromotorische Kraft E′ nicht vermehren; wenn also der Widerstand der äusseren Leitung mit w‴ bezeichnet wird, so würde

$$J'' = \frac{E'}{\frac{w'}{n} + w'''} = \frac{n\,E'}{w' + n\,w'''}$$

sein. Schalten wir die Zellen dagegen so, dass die negative Platte der ersten mit der positiven der zweiten nnd so weiter verbunden ist, so haben wir die elektromotorische Kraft E′ in der Kette n mal wirksam; dabei ist freilich auch der innere Widerstand n mal so gross geworden, sodass

$$J''' = \frac{n\,E'}{n\,w' + w'''}$$

ist. Diese letztere Gleichung zeigt, dass, wenn w‴ sehr gross ist im Verhältniss zu w′, J‴ nahezu = n i ist, wenn

$$i = \frac{E'}{w' + w'''}$$

die Stromstärke bezeichnet für den Fall, dass nur eine Zelle den Strom für die Leitung vom Widerstand w‴ liefert. Es hängt die nützlichste Schaltungsart also lediglich von dem Verhältniss der Widerstände ab.

68. In den meisten Fällen wird die Hintereinanderschaltung der Zellen bei der Entladung das Richtige sein. Dementsprechend soll die Poggendorff'sche Wippe nicht nur, wie die vorhin beschriebenen Apparate, eine Einschaltung der Polarisationszelle und nach deren Ladung eine schnelle Schliessung dieser mit der äusseren Leitung unter gleichzeitiger Ausschaltung der primären Stromquelle bewirken, sondern auch eine veränderte Schaltungsweise. Es sollen nämlich während der Ladung die Polarisationszellen parallel, während der Entladung dieselben hintereinander geschaltet werden. Zu dem Zweck hat die Holzunterlage der Poggendorff'schen Wippe, wenn m Polarisationszellen vorhanden sind, auf jeder Seite 2 m Löcher, welche mit Quecksilber gefüllt sind, und von denen jedes der einen Seite mit dem gegenüberliegenden der andern durch Metalldrähte verbunden ist, wie

Fig. 4 zeigt[26]). Auf der einen (hier der rechten) Seite tauchen in die Quecksilbernäpfe Drahtenden, welche zu den Elektroden der Zersetzungszellen führen, so dass die beiden ersten Näpfe zur Anode und Kathode der ersten Zelle, die beiden folgenden zur zweiten etc. geleitet sind. Auf dieser Unterlage ruht ein Deckel, welcher durch die beiden Schrauben s und s^1, deren Spitzen auf den Metallplatten n und n^1 ruhen, in der Schwebe gehalten wird. Auf der oberen Seite dieses Deckels (oder Wippe) liegen links

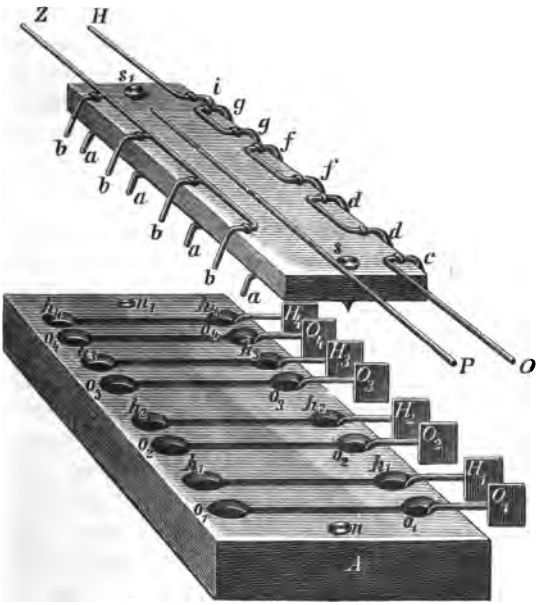


Fig. 4.

zwei von einander isolirte Messingdrähte, von denen der eine nach vorn, der andere nach hinten über das Brett hinausragt, um mit dem positiven oder negativen Pol der primären Stromquelle leitend verbunden zu werden. Von diesen Stangen gehen je m Drahtenden aus, die so umgebogen sind, dass je eines über

[26]) Pogg. Annal. Bd. 61, p. 586. 1844. (Die Figur ist in dem Originalaufsatze Poggendorff's nicht sehr übersichtlich, wir geben daher die Zeichnung Wiedemann's.)

einem Quecksilbernäpfchen, steht und zwar die vom ersten Draht ausgehenden Enden a über dem ersten, dritten, fünften Napf, die von dem zweiten Draht ausgehenden Enden b über dem zweiten, vierten etc. Napf. Wenn also die Wippe mit der linken Seite tief gelegt wird, tauchen diese Enden in das Quecksilber, und die Polarisationszellen sind unter sich parallel in den primären Stromkreis geschaltet. Auf der rechten Seite der Wippe sind gleichfalls zwei Zuleitungsstangen von vorn und hinten, doch sind diese kurz umgebogen, so dass ihre Enden über dem ersten und letzten Quecksilbernapf stehen, dazwischen aber sind m—1 einzelne Drähte d, f etc. so auf dem Brett befestigt, dass ihre umgebogenen Enden über je zwei aufeinander folgenden Näpfen stehen. Ist nun bei der Linkslage der Wippe die Ladung vollzogen, so wird die Wippe rechts gelegt; dadurch sind die Polarisationszellen hintereinander geschaltet und ihre Verbindung mit dem primären Stromkreis ist aufgehoben.

69. Ich habe schon darauf aufmerksam gemacht, dass der Quecksilberkontakt unter Umständen die Resultate beeinträchtigt, es ist daher mit Vermeidung dieses Kontaktes von J. Müller[27]) ein Kommutator konstruirt, der sich der weitesten Verbreitung erfreut. Wir brauchen uns bei der Poggendorff'schen Wippe nur die Quecksilbernäpfe der rechten Seite durch Schrauben, die mit aufrechtstehenden Messingfedern verbunden sind, ersetzt zu denken, und die Wippe durch eine hölzerne Walze, an welcher jene Federn schleifen. Ersetzt man die Zuleitungsdrähte links durch zwei Messingleisten (vergleiche die bei dem Faure'schen Akkumulator beschriebene Einrichtung, § 84), die statt der Drahtenden kurze Kontaktplatten haben, die bei geeigneter Drehung der Walze mit den Federn in Berührung kommen, so hat man zunächst die Einstellung auf Ladung der Zellen in Parallelschaltung. Wenn nun auf einer um einen Quadranten von diesen Leisten entfernten Linie die Walze mit andern Kontaktplatten belegt ist, von denen die erste und letzte mit der äusseren Leitung, die zwischenliegenden aber so verbunden sind, dass die zweite mit der dritten, die vierte mit der fünften verbunden ist, so werden bei Drehung der Walze um 90° die Federn auf diesen Kontaktplatten schleifen, und dadurch die Zellen hintereinander eingeschaltet sein zur Entladung.

---

[27]) Fortschritte der Physik 1849, p. 356.

70. Die Resultate, welche theils Lenz (l. c.), theils Poggendorff (l. c.), ferner de la Rive[28]) und Vorsselmann de Heer[29]) über die Polarisation fanden, lassen sich etwa in folgende 6 Sätze zusammenfassen: 1) Die Polarisation wächst mit der Stärke des primären Stromes. (Früher, auch noch in den ersten Lenzschen Untersuchungen, glaubte man die Unabhängigkeit von der Stromstärke gefunden zu haben.) Doch erreicht sie ihren der Stromstärke entsprechenden Werth schneller, wenn von starken zu schwachen Strömen übergegangen wird, als wenn die umgekehrte Ordnung eingehalten wird. 2) Sie wächst bei konstanter Intensität des Stromes mit Verkleinerung der Elektroden. — Diese beiden ersten Sätze lassen sich mit Crova[30]) zusammenfassen in folgenden: die Polarisation wächst mit der in der Zeit 1 durch den Querschnitt 1 gehenden Elektricitätsmenge des primären Stromes bis zu einem Maximum, d. h. mit der Dichtigkeit des Stromes. — 3) Die Polarisation ist abhängig von der Natur der Elektroden; 4) abhängig von der Natur des Elektrolyts. 5) Sie ist fast unabhängig von dem in der Zersetzungszelle vorhandenen Druck; dagegen 6) wird sie geringer bei Erhöhung der Temperatur und geringer bei Erschütterung der Zersetzungszelle oder auch nur der Elektroden.

Hierbei ist zu beachten, dass das Anwachsen der Polarisation nur bis zu einem Maximalwerth erfolgt bei Verstärkung des primären Stromes. Es ist der Gang der elektromotorischen Kraft so, dass bei schwächeren elektromotorischen Kräften der primären Kette die beiden Kräfte gleich sind, so dass ein Strom nicht beobachtet werden kann. Sobald die elektromotorische Kraft der ladenden Kette einen bestimmten Werth erhalten hat, entsteht ein Strom, und mit dessen Intensität wächst die Polarisation sehr bald zu einem Maximum. Dies Ansteigen vollzieht sich wie die logarithmische Kurve, so dass

$$p = \left(a - b \cdot e^{-\alpha i}\right) E$$

zu setzen ist, wo a, b und α konstante Werthe sind, i die Stromstärke, E die der Messung zu Grunde gelegte Einheit der elektromotorischen Kraft, z. B. die eines Daniell'schen Elements, und

---

[28]) Compt. rend. 16, p. 772. 1843.
[29]) Pogg. Annal. 49, p. 109. 1840.
[30]) Ann. de Chim. et de Phys. 68, p. 413. 1863.

p die elektromotorische Kraft der Polarisation bedeuten[31]). Die Konstanten a, b, α hängen von der Natur der Elektroden und der des Elektrolyts ab.

71. Für die Elektroden ist nun zu beachten, was schon in Bezug auf die Unabhängigkeit einer Elektrode von der andern Lenz (l. c.) zeigte, dass sich die Polarisation jeder einzelnen Platte als selbständige elektromotorische Kraft darstellt, und der Gesammtwerth der Polarisationszelle gleich der algebraischen Summe der beiden einzelnen Polarisationen ist. Diese Wahrheit ist durch ausführliche Versuche von Beetz nachgewiesen[32]) an Elektrodenplatten von Kohle, Platin etc. für stärkere und schwache primäre Stromquellen. Die Verschiedenheiten der Elektroden in Bezug auf das Maximum der Polarisation hängt davon ab, wie das betreffende Metall die Fähigkeit hat, sich mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyts zu überziehen. Haben wir ein Metall, welches sich völlig mit Wasserstoff oder Sauerstoff überzieht, so trifft das zu, was Buff schon 1842 sagte[33]): „durch die Wasserstoffschicht an der negativen Platte, ferner durch die Sauerstoffschicht an der positiven Platte wird dasselbe erreicht, wie wenn nicht zwei Platinstreifen, sondern ein Streifen festen Wasserstoffs und ein Streifen festen Sauerstoffs in die Säure eingeführt worden wären." Haben demnach verschiedene Metalle die Fähigkeit, diese Ueberzüge vollständig anzunehmen, so ist klar, dass es für die elektromotorische Kraft der Polarisation gleichgültig ist, aus welchem Metalle die Elektroden bestehen. Thatsächlich ist diese Voraussetzung niemals zutreffend[34]), vielmehr ist anzunehmen, dass keine Platte im Stande ist, sich vollständig mit den Gasen zu überziehen.

Ich lasse in folgender Tabelle die Resultate mehrerer Beobachter folgen; da es sich bei den meisten Gaspolarisationen um Wasserstoff und Sauerstoff handelt, werde ich nur diese angeben. Dabei ist zu beachten, dass bei einzelnen Beobachtern die elektromotorischen Kräfte der einzelnen Platten untersucht sind, bei andern die algebraische Summe; es soll dabei die Kraft eines Daniell'schen Elementes = 100 gesetzt werden.

---

[31]) Vergleiche hierzu ausser Poggendorff's und Crova's Arbeiten auch die von Exner: Wiedem. Annal. 5, p. 338; 6, p. 388. 1879.

[32]) Beetz: Wiedem. Annal. 10, p. 348 ff.; 12, p. 290; cf. Wiedem. Annal. 5, p. 1; Pogg. Annal. 94, p. 204.

[33]) Liebig's Annal. 41, p. 136.

[34]) Beetz: Pogg. Annal. 77, p. 511. 1849.

Elektrode	Ion	p	Beobachter
Platin	Wasserstoff	95	Raoult[35])
Gold	„	99	„
Kupfer	„	42	„
Quecksilber	„	109	„
Platin	Sauerstoff	115	„
Gold	„	120	„
Gaskohle	„	110	„
Zink	Wasserstoff	37	Poggendorff[36])
Platin	„	116	„
„	Sauerstoff	116	„
Kupfer blank	Wasserstoff	79	Svanberg[37])
„ rauh	„	52	„
Platin	„	115	„
„	Sauerstoff	116	„
amalgam. Zink	Wasserstoff	20,2	Buff[38])
Gold	„	135,9	Fromme[39])
Platin	„	137,2	„
Kohle	„	119,3	„
Silber	„	105,5	„
Kupfer	„	93	„
Platin	„	88	Gaugain[40])
„	Sauerstoff	108	„
„	Wasserstoff	115	Beetz (l. c.)
Palladium	„	59	„
harte Retortenkohle	„	109	„
„ „	Sauerstoff	105	„
Aluminium	Wasserstoff	18—47	„ je nach der
„	Sauerstoff	106—504	„ Stromstärke

Nach Fromme's Beobachtungen und Resultaten ist anzunehmen, dass bei diesen Untersuchungen der einzelnen Platten nicht das Maximum der Polarisation zu beobachten ist. Will man dies haben, so muss man beobachten, während der primäre Strom hindurchgeht, da sofort nach Aufhören dieses ein jäher Abfall der Polarisation eintritt.

Von andern Beobachtern sind die Platten nicht einzeln, sondern in ihrer Kombination zu einem sekundären Element untersucht worden, wie von Tait, Wild etc. Doch ist es nach obiger Tabelle nicht nöthig, diese Resultate gleichfalls hierher zu stellen,

---

[35]) Annal. de Chim. et de Phys. S. IV, 2, p. 365. 1864.
[36]) Pogg. Annal. 67, p. 532.
[37]) ibid. 73, p. 304.
[38]) ibid. 73, p. 497.
[39]) Wiedem. Annal. 12, p. 399.
[40]) Compt. rend. 41, p. 1166 und 65, p. 462.

da, wie Lenz schon gezeigt hat, die Polarisation des Elementes sich als algebraische Summe der Polarisation der einzelnen Platten darstellt.

72. Dagegen ist von Interesse, wie die Natur des Elektrolyts die Polarisation beeinflusst, ja wie selbst die Koncentrationsverschiedenheiten eines Elektrolyts bedeutende Unterschiede bedingen. Auch hier ist die Stärke der Polarisation auf ein Daniell = 100 reducirt.

Elektroden	Elektrolyt	p	Beobachter
Amalgam. Zinkplatten .	verdünnte Schwefelsäure . . .	20,2	Buff (l. c.)
„ „	Zinkvitriollösung	10,9	„
Kupferplatten.	Kupfervitriollösung	5,23	„
+ Kupferplatte . . .	verdünnte Schwefelsäure. .	0	„
— „ . . .	Kupfervitriol		
+ Zinkplatte	verdünnte Schwefelsäure . .	4,04 – 7,61	„
— „	Zinkvitriollösung		
Platinplatten	verdünnte Schwefelsäure . .	256	„
„	Kalilauge	333	„
„	kohlensaures Natron	83,1	Parnell[41])
„	„ Kali	82,7	„
„	Natron	77,2	„
„	Kali.	75,6	„
„	verdünnte Schwefelsäure . . .	73,2	„
Kupferplatten.	kohlensaures Natron	85,3	„
„	„ Kali.	88,3	„
„	Natron	86,7	„
„	Kali.	89,6	„
„	verdünnte Schwefelsäure . . .	77,2	„
Palladiumplatten . . .	kohlensaures Natron	74	„
„ . . .	„ Kali.	75,8	„
„ . . .	Natron.	77,7	„
„ . . .	Kali.	64,5	„
„ . . .	verdünnte Schwefelsäure. . .	30,6	„
Platinplatten	Schwefelsäure spec. Gew. 1,055	129,87	Lenz (l. c.)
„	„ „ „ 1,050	123,55	„
„	„ „ „ 1,015	120,54	„
„	Salpetersäure „ „ 1,025	127,97	„
„	Salzsäure „ „ 1,015	107,88	„
Platinplatte mit Sauerst.	10% Schwefelsäure	115	Raoult (l. c.)
„ „ „	20% Salpetersäure	103	„
„ „ „	koncentrirte Salpetersäure . .	90	„
„ „ „	Kalilauge 8,5%	106	„
negative Kupferelektrod.	koncentrirtes Kupfervitriol . .	2	„
„ „	verdünntes Kupfervitriol. . .	5	„
„ Zinkelektrode .	konc. salpeters. Zinkoxydlös.	28	„
„ Platinelektrod.	koncentrirte Salpetersäure . .	10	„
„ „	20% Salpetersäure	30	„

[41]) Phil. Mag. S. IV, 39, p. 52. 1870.

73. Dass das Erschüttern der Zellen oder Elektroden eine Verminderung der Polarisation bedingt, habe ich schon oben bei Schönbein's Beobachtungen erwähnt; später sind diese Beobachtungen durch Untersuchungen von Crova (l. c.) und Buff (l. c.) bestätigt, besonders aber durch Untersuchungen von v. Helmholtz[42]). In demselben Sinne wirkt Erwärmung der Elektroden, und sind hierfür besonders die Versuche von Beetz[43]) zu nennen. Während also die Zersetzung durch beide Einwirkungen zunimmt, wird die Polarisation geringer und zwar in höherem Grade beim Erwärmen der negativen Elektrode, als beim Erwärmen der positiven. Diese Resultate für die Gaspolarisation gelten auch für die Polarisation durch feste Schichten an den Elektroden, wovon gleich die Rede sein wird.

74. Wir müssen noch auf die Rolle, welche der bei der Elektrolyse entstehende Wasserstoff an der negativen Elektrode spielt, hinweisen. Schon bei Ritter's Untersuchungen mit Silberelektroden haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass an der negativen Elektrode nicht etwa der Wasserstoff schlechthin entwich oder sich auflagerte, sondern dass sich hier „schwammiges" Silber bildete von bräunlicher Farbe, woraus sich beim Erhitzen wieder das feinkörnige glänzende Silber entwickelte. Dieser für die Akkumulatoren so wichtige Process ist auch später wiederholt beobachtet worden und wird heutzutage unter dem Namen der „Okklusion" bezeichnet. Man kann diesen Vorgang entweder als eine Auflöslichkeit der Gase, speciell des Wasserstoffs, in dem Metalle auffassen, oder als ein Wandern der Gasmoleküle durch das Metall hindurch unter dem Einfluss des Stromes. Wir halten die erstere Ansicht für die bessere, da die Okklusion in demselben Maasse zunimmt, wie die Löslichkeit des Gases im Elektrolyten abnimmt. Je weniger das Gas in die Flüssigkeit eindringt, desto grösser wird das Eindringen desselben in die Metallplatte. Mit Hülfe der Okklusion erklären sich Ritter's Beobachtungen, die von Biot wiederholt wurden, dass polarisirte Platinelektroden getrocknet, abgewischt und lange Zeit ruhend gelassen, doch noch die Polarisation zeigten.

Dies Eindringen des Wasserstoffs — denn auf den kommt es besonders an — in Platinelektroden bewirkt z. B. auch, dass,

---

[42]) Wiedem. Annal. 11, p. 737.
[43]) Pogg. Annal. 79, p. 103.

wenn man einen Strom längere Zeit durch eine Polarisationszelle geleitet hat, worin Platinelektroden stehen, und dann für kurze Zeit den Strom umkehrt, nun nach Ausschaltung des primären Stromes, die Zelle anfangs einen Polarisationsstrom liefert, der der zweiten Stromrichtung entspricht; bald jedoch hört dieser Strom auf, und es folgt ein längerer Strom, der der Polarisation durch den ersten primären Strom entspricht[44]). Es setzt sich die hierbei eintretende Wirkung aus zwei Theilen zusammen. Nachdem der erste Strom die Platte A mit Sauerstoff beladen hat, die Platte B aber mit Wasserstoff angefüllt ist, bewirkt der zweite Strom zunächst, dass beide Gasschichten auf der Oberfläche beider Platten verschwinden; nimmt man diesen Augenblick wahr zur Beobachtung des Polarisationsstromes, so wird Platte B, wegen der im Innern noch vorhandenen Wasserstoffmengen, noch denselben Charakter haben, als ob der zweite Strom gar nicht gewirkt hätte. Lässt man diesen dagegen noch länger wirken, so überzieht sich jetzt B äusserlich mit Sauerstoff und A mit Wasserstoff. Beobachtet man nun, so hat der Polarisationsstrom seine Richtung geändert, und das dauert so lange, bis die Oberflächenschichten verschwunden sind.

Auf dieselbe Weise erklärt sich auch das sogenannte „Erholen" von Polarisationszellen[45]). Ist der Polarisationsstrom bei der ersten Schliessung nach Aufhören des primären Stromes bis auf 0 gesunken, und öffnet man das Element dann eine Zeit lang, wobei es gleichgültig ist, ob man die Elektroden aus der Flüssigkeit herausnimmt oder nicht, so zeigt sich nach wiederhergestelltem Schluss ein Strom von ziemlich bedeutender Stärke in gleicher Richtung wie der erste Polarisationsstrom.

Wie stark dies Eindringen des Wasserstoffs in Platinplatten ist, zeigen unter andern Versuche von Crova und Root[46]) mit einer Zwischenplatte von Platin im Zersetzungsapparat. Wenn sie diese Platte zur negativen Elektrode machten, während eine der beiden andern die positive Elektrode war, so drang der Wasserstoff durch die Plattinplatte ganz hindurch, so dass nach Aufhören des primären Stromes diese Zwischenplatte mit der dritten, welche gar

---

[44]) Gaugain: Compt. rend. 65, p. 462. 1867.

[45]) Vergleiche Ritter's, Biot's etc. Beobachtungen an den Ladungssäulen (l. c.); von neueren Untersuchungen besonders auch Helmholtz (l. c.) und Gaugain, Compt. rend. T. 41, p. 1165. 1855.

[46]) Pogg. Annal. 159, p. 416.

nicht mit dem primären Strom in Berührung gekommen war, einen Polarisationsstrom lieferte.

Dass auch andere Metalle diese Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff haben, zeigen ausser jenen Beobachtungen Ritter's an den Silberelektroden auch Versuche mit Palladium. Dieses nimmt als negative Elektrode bis zum 936fachen seines eigenen Volumens Wasserstoff auf und dehnt sich dabei um 4,91 % seines Volumens aus, während sein spec. Gewicht sich von 12,38 auf 11,79 reducirt[47]). Die Aufnahmefähigkeit steigt noch, wenn die Palladiumelektrode vorher durch Zersetzen in einer Chlorplatinlösung mit Platinschwarz überzogen ist. Dabei zeigt sich in sehr beträchtlichem Maasse das sogenannte „Werfen" der Platten: zunächst wird die der positiven Elektrode zugekehrte Seite konvex, dann wird sie gerade, um schliesslich, wenn die Aufnahme des Wasserstoffs sich dem Maximum nähert, konkav zu werden.

Eben solches Werfen zeigt, wenn auch in geringerem Grade, das Gold bei Aufnahme von Wasserstoff. Am stärksten tritt es ein, wenn das Elektrolyt eine Lösung salpetersauren Mangans ist[48]).

Nickel als negative Elektrode nimmt das 165fache seines Volumens von Wasserstoff auf, doch müssen die Nickelplatten porös sein; feste Massen haben diese Fähigkeit nicht.

Dass Bleiplatten als negative Elektroden eine grosse Menge Wasserstoff aufnehmen, ist wohl zuerst von Sinsteden[49]) beobachtet; er fand das schwammige Blei an einer solchen Elektrode. Man glaubte früher, so Ritter l. c. und Brugnatelli[50]), dass diese schwammigen braunschwarzen Bildungen auf der Entstehung eines Hydrürs beruhten; dementsprechend sprach man von Silberhydrür, Goldhydrür etc. Doch das ist nicht der Fall. Schon durch das Reiben der Platten erzeugt sich der frühere Metallglanz wieder, und es zeigt sich, dass sich die Metalle nur in einem Zustand sehr feiner Zertheilung befinden. Dasselbe fand Sinsteden bei dem schwammigen Blei; es ist also keine chemische Verbindung, sondern eine Art Lösung, die sich dort bildet. Das beweisen besonders auch solche Bildungen, die sich leicht von der Platte ablösen und dann die verdünnte Säure färben, wie das zu-

---

[47]) Wiedemann: Lehre von der Elektr. II, p. 547.
[48]) Gouy.: Wied. Beiblätter 7, p. 713. Volta: ib. 8, p. 133.
[49]) Pogg. Annal. 92, p. 1. 1854.
[50]) Gilb. Annal. 23, p. 194.

erst von Ritter bei Goldelektroden beobachtet wurde, wo sich am negativen Pol das angesäuerte Wasser braungelb färbte.

Bei dieser Aufnahme des Wasserstoffs seitens der Elektroden ist aber ein Unterschied zu beachten: während Palladium, aber auch Platin, Gold etc. bei häufiger Wiederholung dieses Vorganges stets abnehmende Mengen des Wasserstoffs okkludiren, nimmt die Aufnahmefähigkeit des Bleies allmählich bis zu einem Maximum zu; dann erst vollzieht sich derselbe Process wie bei jenen Metallen, nämlich der Zerfall der Elektroden, nur sehr viel langsamer wie bei jenen, so dass gerade hieraus sich die besondere Brauchbarkeit des Bleies für Polarisationselemente ergiebt. Es muss aber betont werden, dass dies eingesehen zu haben nicht erst das Verdienst Planté's ist, sondern Sinsteden's[51]).

Wir erwähnen noch, dass auch Sauerstoff von den Elektroden aufgenommen wird, doch ist diese Aufnahme natürlich nur bei den Metallen zu erwarten, bei welchen keine Oxydbildung eintritt, also bei Platin und in beschränkter Weise bei Gold. Dass Platin Sauerstoff in Form von Ozon bis zum 700- ja 1000fachen seines Volumens aufnehmen kann, ist seit Davy bekannt. Doch tritt diese grosse Aufnahme nur ein, wenn das Platin im Zustand feiner Vertheilung sich befindet, also als Platinschwamm oder in feinen Spiralen. Sie spielt daher bei diesen festen Elektrodenplatten nur eine untergeordnete Rolle.

Auf die Bildung der Gaselemente durch Grove, sowie auf die Passivität des Eisens einzugehen[52]), ist hier nicht der Ort, obgleich sie mit der Polarisation zusammenhängen. Mit Polarisationselementen haben die Gaselemente nichts zu thun; sie haben theoretisch wohl Werth, doch lieferten sie keinen Fortschritt für das uns hier interessirende Problem. Wir unterlassen es daher, den Gaselementen einen besonderen Raum der Darstellung zu widmen.

---

[51]) Pogg. Annal. 92, p. 19.

[52]) Vergleiche hierüber: Hoppe, Gesch. der Elektricität, p. 288 u. 296.

C. Polarisation durch Veränderung an den Elektrodenplatten.

75. Wir wenden uns nun den Veränderungen der Elektrodenplatten selbst zu, die uns speciell dann interessiren, wenn durch die Veränderung ein nicht nur momentaner Zustand, sondern eine Veränderung in der elektromotorischen Stellung der Platten eintritt. Die erste Beobachtung und richtige Auffassung der Erscheinung rührt auch hier von Ritter (l. c.) her, der bei der Anwendung von Zink und Kupfer als erregende Metalle in angesäuertem Wasser auf die Bildung von Zinkoxyd hinwies, welches eine Zeit lang die Zinkplatte bedeckte, um dann abzufallen. Da Ritter das Zinkoxyd, wie alle Metalloxyde, als einen schlechten Leiter für Elektricität erkannt hatte, schrieb er dieser Bildung die Verminderung der Kraft der Säule zu, und er und Gilbert betonen wiederholt die Nothwendigkeit nicht nur des Abreibens, sondern sogar des Abfeilens der Zinkplatten. Obwohl sich dies bei allen Platten, die für galvanische Elemente verwendet wurden, in mehr oder weniger hohem Grade nöthig zeigte, blieb diese Frage doch lange Zeit unberührt.

Man beschäftigte sich in Bezug auf Veränderung der Elektroden mehr mit der Metallfällung, und dabei erhielt man eine Reihe auch für unsere Betrachtung wichtiger Beobachtungsresultate. Es ist in erster Linie zu nennen die Bildung von Hyperoxyden, welche bei den meisten Beobachtern unter gleichzeitiger Bildung sogenannter Wasserstoffmetalle beobachtet wurde. Ich habe schon erwähnt, dass diese Bildung von Hydrüren bei den meisten Metallen nicht eintritt; dagegen bildet sich allerdings Tellurwasserstoff[1]) und Antimonwasserstoff[2]), wie Ritter und Ruhland zuerst nachwiesen.

Brugnatelli stellte als Elektroden in Wasser zwei Silberdrähte, und beobachtete, wie beide beim Durchgang des Stromes sich in eine schwärzliche Substanz verwandelten. Bei Untersuchung der beiden Drähte erwies sich der Ueberzug am positiven Drahte

---

[1]) Ritter: Gehlen's Journal 5, p. 445; cf. Davy: Schweigg. Journal 5, p. 348; Kastner: Kastner's Archiv 6, p. 440; Brugnatelli: Gehlen's Journ. 1, p. 71; Fischer: Kastner's Archiv 16, p. 218.

[2]) Ruhland: Schweigg. Journ. 15, p. 417.

als Silberhyperoxyd, der am negativen als Wasserstoffsilber; letzteres war schwammig, d. h. es war Wasserstoff okkludirt.

Kastner besonders verwendet auch das Blei als Elektroden; die positive Bleielektrode überzieht sich mit Bleihyperoxyd, welches schöne, braune, glänzende, nie schuppige Ueberzüge bildet, die negative Elektrode wird Bleiwasserstoff, das ist schwammig und zeigt eine Volumenvergrösserung. Das sind beachtenswerthe Resultate aus dem ersten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts, und es ist nur bedauerlich, dass diese Bildungen nicht auf ihr elektromotorisches Verhalten geprüft wurden, dann würde sich schon damals ergeben haben, was 50 Jahre später erst Sinsteden fand.

76. Freilich sind Beobachtungen der elektromotorischen Wirksamkeit dieser Bildungen auch bald gefolgt, doch ohne dass der Zusammenhang zwischen diesen Veränderungen und den beobachteten sekundären Strömen erkannt wäre. Es sind das die Erscheinungen der Umkehrung der Polarität in Elementen aus zwei Metallen in einer Flüssigkeit während des Stromschlusses, wie sie zuerst von Pfaff[3]) und ausführlicher von Avogadro[4]) beobachtet wurden; nach Letzterem werden sie die Avogadro'schen Umkehrungen genannt. Er fand, dass folgende Metallpaare: Blei und Wismuth, Blei und Zinn, Eisen und Wismuth, Kobalt und Antimon beim Eintauchen in koncentrirte Salpetersäure im ersten Augenblick eine entgegengesetzte Ablenkung der Nadel bewirkten, als einige Augenblicke nachher. In verdünnter Säure findet diese Umkehr der Polarität nicht statt, und die Ablenkung ist dauernd dieselbe wie die, welche in koncentrirter Säure während der ersten Augenblicke stattfindet. Wegen der hier beobachteten Einwirkung der koncentrirten Säure brachte man naturgemäss diese Erscheinung in Verbindung mit der schon früher von Keir, später aber besonders von Wetzlar untersuchten Verschiedenheit der Wirkung zwischen Eisen und Salpetersäure, der sogenannten Passivität des Eisens. Man konnte aber das eine ebensowenig wie das andere richtig erklären.

77. Andere Versuche, welche zu derselben Gruppe gehören, waren durch Fechner[5]) gesammelt und eine Erklärung dafür gefunden, welche auf richtiger Bahn fortschreitend diesen Vorgang

[3]) Gehlen's Journal 5, p. 95. 1808.
[4]) Ann. de Chim. et de Phys. 22, p. 361. 1823.
[5]) Schweigg. Journ. 53, p. 61 u. p. 129 und Lehrb. d. Physik III, p. 93.

enthüllte und schliesslich zur Bildung von solchen Polarisationsbatterien führte, die nicht auf Gaspolarisation beruhten.

Wenn man eine Säule aus Eisen und Kupfer in einer Salzlösung oder verdünnter Säure herstellt, so ist das Eisen positiv gegen die Kupferplatte. Nimmt man statt dessen die genannten Metalle in koncentrirter Schwefelleberlösung, so ist umgekehrt Kupfer positiv gegen Eisen. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man statt Kupfer Silber, oder statt Eisen Wismuth nimmt. Aus einer ganzen Reihe analoger Versuche ergiebt sich, „dass die Flüssigkeiten nur insofern die Polarität einer Kette umzukehren vermögen, als sie die Metalle in der Art verändern, dass diese Umkehrung von hierdurch zugleich verändertem elektromotorischem Verhältniss der Metalle gegen einander abhängig gemacht werden kann".

Verfolgen wir die verschiedenen Möglichkeiten bei der Kombination Eisen-Kupfer, so ist in koncentrirter Schwefelleberlösung dauernd das Kupfer positiv gegen Eisen, in stark verdünnter Säure negativ. Dazwischen giebt es einen weiten Spielraum für Verdünnungsgrade, bei welchen in den ersten Momenten nach dem Eintauchen die Polarität des Kupfers negativ ist, allmählich abnimmt bis 0 und dann langsam positiv wird, oder auch durch einen plötzlichen Sprung vom negativen zum positiven Charakter übergeht. Doch zeigt sich, dass diese Avogadro'sche Umkehrung ganz unabhängig von dem Vorhandensein des Stromes ist und bei offener Kette gerade so gut erfolgt. Im vorliegenden Beispiel ist es nur nöthig, die Kupferplatte allein eine Zeit lang in die verdünnte Lösung zu stellen; schliesst man dann nach Einsenken einer Eisenplatte den Strom, so zeigt das Kupfer gleich den positiven Charakter. Es zeigt sich also, dass der Strom an diesem Phänomen unschuldig ist und die Wirkung der Säure die Oberfläche des Kupfers so schnell verändert, dass dadurch eine Veränderung in der elektromotorischen Stellung derselben bedingt ist. Es hängt daher das Eintreten einer jener drei Modalitäten lediglich von den wirkenden chemischen Kräften ab. Wir haben es also bei diesen Untersuchungen nicht mit Polarisation zu thun, und doch haben sie für dieselbe eine grosse Bedeutung, indem sie zeigen, wie durch eine Oberflächenveränderung der Elektroden die elektromotorische Stellung der Metalle geändert wird. Die Fechner'sche Tabelle[6]) über die Metalle, welche beim Eintauchen

[6]) Fechner, Lehrbuch der Physik III, 2. Aufl., p. 101.

in koncentrirte Flüssigkeit eine veränderte Polarität gegenüber der beim Eintauchen in verdünnte Lösung zeigen, mag hier folgen:

Flüssigkeit	+ Metall	− Metall
Koncentrirte Schwefelleberlösung	Silber	Blei, Zinn, Eisen, Antimon
„ „	Kupfer	Blei, Zinn, Eisen, Silber, Antimon
„ „	Zinn	Blei
„ „	Antimon	Eisen
„ „	Wismuth	Eisen
rauchende Salpetersäure	Antimon, Wismuth, Kupfer, Silber	Eisen
„ „	Zinn	Blei
„ „	Kupfer	Wismuth
„ „	Kupfer	Antimon
Nordhäuser Vitriol	Wismuth	Antimon
rauchende Salzsäure	Wismuth	Antimon
„ „	Kupfer	Antimon
gesättigte Salmiaklösung	Eisen	Zinn
„ „	Kupfer	Wismuth
koncentrirte Kupfervitriollösung (säuerlich reagirend)	Zinn	Blei
„ „	Eisen	Blei
„ „	Wismuth	Antimon
„ „	Kupfer	Antimon
neutrale und saure salpetersaure Silberlösung	Eisen	Silber
koncentrirte Kleesäure- oder Weinsteinsäurelösung	Zinn	Blei
Ammoniaklösung	Zinn	Kupfer [7])
„	Eisen	Kupfer
koncentrirte Schwefelsäure	Kohle	Platin
Königswasser (erwärmt)	Platin	Kohle

Bei allen diesen Beispielen tritt bei einem gewissen Verdünnungsgrade der Lösung eine Avogadro'sche Umkehrung ein, und in ganz verdünnten Lösungen haben die Metalle ein gerade entgegengesetztes Verhalten wie das in der Tabelle angegebene. Es ist hier nicht der Ort, auf die weiteren Beobachtungen einzugehen; auch die späteren Beobachtungen haben nur bestätigt, dass man es mit einer durch die chemische Wirkung bedingten Oberflächenveränderung zu thun hat.

---

[7]) Die folgenden Beobachtungen sind von de la Rive: Schweig. Journ. 53, p. 418.

Wenn nun schon von Fechner richtig erkannt war, dass die chemische Wirkung der Lösung bei beiden oder bei der einen Metallplatte eine Oberflächenveränderung hervorrief, sei es durch eine Bildung einer Gasschicht oder durch Oxydation etc., und dass diese neue Oberfläche eine andere Stellung in der Spannungsreihe bedingte, so war es selbstverständlich, dass die elektrochemische Oberflächenveränderung, wie sie thatsächlich schon längst bekannt war, auch derartige Polaritätsumkehrungen liefern musste, d. h. Polarisationsströme, die nicht von der Gasansammlung an den Platten, oder wenigstens nicht ausschliesslich von derselben veranlasst wurden. Schon die Daniell'sche Polarisationsbatterie bedeutet hier einen Fortschritt.

78. Daniell[8]) schickte den Strom eines aus Platin und amalgamirtem Zink in verdünnter, etwas mit Salpetersäure gemischter Schwefelsäure bestehenden Elementes durch eine Zersetzungszelle, welche mit Jodkaliumkleister gefüllt war und als Elektroden eine Zink- und eine Platinplatte hatte. Er verband das Zink des ersten Elementes mit dem Zink der Zersetzungszelle, ebenso Platin mit Platin. Der eigene Strom des Jodkaliumkleisterelementes ging also dem der primären Zelle entgegen, war aber schwächer, so dass durch den ersten Strom eine Zersetzung des Kleisters stattfand und an der Platinplatte reichlich Jod niedergeschlagen ward. Wurde nun das zweite Element, die Zersetzungszelle, allein geschlossen, so stand der jetzt erzeugte Polarisationsstrom dem durch die elektromotorische Kraft Zink-Kleister-Platin gegenüber, und es wurde durch den jetzt an der Platinplatte gebildeten Wasserstoff das vorher abgeschiedene Jod wieder absorbirt.

79. Wir haben schon mehrfach die Bildung des Bleisuperoxydes hervorgehoben, auch die Feinheit der Ueberzüge sowie die stark negative Stellung des Superoxyds erwähnt. Nobili zeigte an diesen feinen Ueberzügen die Newton'schen Farben. Schönbein[9]) bestimmte die Stellung des Superoxyds in der Spannungsreihe; desgleichen beschäftigte sich de la Rive[10]) mit dem Bleisuperoxyd. Am ausführlichsten nach dieser Richtung sind die Versuche Wheatstone's[11]), welcher in einer Arbeit über die

[8]) Pogg. Annal. 42, p. 265. 1837.

[9]) Phil. Mag. S. III, T. 12, p. 225. 1838.

[10]) Archives de l'électricité No. 7. 1843.

[11]) Phil. Transact. 1843. I, p. 303. Ich gebe die hierher gehörende Stelle p. 316 im Originaltext: A still higher electromotive force may be obtained

elektromotorische Kraft verschiedener Kombinationen für ein Element auch auf die Anwendung des Superoxyds als positive Platte kommt, nachdem er vorher das allgemeine Resultat abgeleitet hat, dass die elektromotorische Kraft eines Elementes erhöht wird, wenn das Elektrolyt dasjenige Metallsalz in Lösung enthält, dessen Metall die Kathode bildet. Er beobachtete an einem Galvanometer, welches ihm bei Anwendung eines Elementes aus amalgamirtem Zink und Kupfer in Kupfervitriollösung einen Skalen-Ausschlag von 30 Theilen ergab. Ersetzt er das Element durch ein solches aus Zinkamalgam, verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, so erhält er 68 Theile Ausschlag; bei Benutzung von Amalgam of potassium statt Zinkamalgam erhält er 98 Theile; für Zinkamalgam-Schwefelsäurelösung-Mangansuperoxyd erhält er 54, und bei abermaliger Ersetzung des Zinkamalgams durch Amalgam of potassium erhält er 84 Theile Ablenkung. Dagegen liefert eine Platinplatte mit einer solchen Peroxydplatte nur geringen Strom, aber es wird hier an der negativen Seite das Peroxyd durch den entstehenden Wasserstoff reducirt. Den Ueberzug von Superoxyd stellt Wheatstone auf der Platinplatte dadurch her, dass er dieselbe zur positiven Elektrode in einer Zersetzungszelle macht, welche entweder eine Lösung von Bleiacetat oder Manganchlorid enthält. Zur Formirung eines sekundären Elementes kommt Wheatstone aber nicht. Das muss betont werden, um Missverständnissen vorzubeugen.

80. Während die zahlreichen Versuche über Polarisation in dem Zeitraum bis 1860 sich fast ausschliesslich mit Gaspolarisation

---

by employing, in conjunction with the amalgam of potassium, a platinum plate covered with a film of peroxide of lead. Such a plate is easily prepared by making it the positive electrode in a decomposing cell, charged with a solution of acetate of lead. The peroxide of manganese was deposited on a platinum plate, which formed the positive electrode of a decomposing cell containing a solution of chloride of manganese. A weak current is produced by employing a clean platinum plate in conjunction with one covered with the peroxide, in which combination the former acts the part of zinc. In this case the positive metal undergoes no chemical action, but on the negative side the peroxide is reduced by the evolved hydrogen.

Die Beobachtungen sind folgende:

Amalg.	of	zinck	Dilute	sulph.	acide	Peroxide	of	lead		68	turns.
„	„	potassium	„	„	„	„	„	„		98	„
„	„	zinck	„	„	„	„	„	manganese		54	„
„	„	potassium	„	„	„	„	„	„		84	„
„	„	zinck	Kupfervitriol			Kupfer				30	„

beschäftigen, und die nicht minder zahlreichen Arbeiten über Veränderung der Elektroden durch Ablagerung fester Schichten, d. h. über Metallfällung aus Salzlösungen, die dadurch erzeugte Polarisation ganz ausser Acht lassen, ist nur die eine Arbeit Sinsteden's[12]) auf der bezeichneten Bahn fortgeschritten, und dessen Resultate sind sehr wenig beachtet, weil sie nur so nebenbei angegeben sind in einer Untersuchung, die der Leistung von magnetelektrischen Strommaschinen gewidmet ist. Sinsteden untersuchte die chemische Wirkung des gleichgerichteten Stromes einer solchen Maschine in mehreren hintereinander geschalteten Voltametern und fand entgegen früheren Meinungen sehr starke Zersetzung, sodass die Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure sehr stark angegriffen wurden, indem sie nicht etwa ein Oxyd bildete, sondern kleinste Theile des Platin abgelöst wurden und zu Boden fielen. Voltameter, welche einen solchen Strom lange Zeit ertragen hatten, zeigten einen auffallend kleinen Polarisationsstrom; das war natürlich, da die Zersetzungsgase mit den abfallenden Platintheilen ebenfalls die Platten verliessen.

Als Sinsteden nun zwei Voltameter mit Silberelektroden in Schwefelsäurelösung (40 Tropfen reiner Säure auf 12 Unzen Wasser) ganz kurze Zeit von einem solchen magnetelektrischen Strom durchlaufen liess, bestätigte er zunächst die oben erwähnten Beobachtungsresultate Ritter's, die übrigens auch schon von Poggendorff[13]) wieder erhalten worden waren. Zunächst bekleideten sich die Silberplatten mit einem Gasschleier, darauf wurden die beiden positiven Platten schwarzgrau, die beiden negativen aber mit einem zarten grauen Ueberzug bedeckt, der rasch in eine sammetschwarze Färbung überging und sich jetzt schnell verdickte, sodass er die Platten auf beiden Seiten wie ein zottiger Mantel, der durch auf- und durchstreichende Gasperlen mit vielen Löchern und Kanälen versehen war, bedeckte und zuletzt lappenartig von den Platten herabfiel. Dann sind die Platten wieder weisslichgrau und der Ueberzug bildet sich von Neuem. Wartete man das Abfallen dieser Schichten nicht ab, sondern unterbrach den primären Strom nach $^1/_2$ Minute Dauer, nachdem sich die negativen Elektroden eben geschwärzt hatten, und schloss nun das Voltameter direkt, so repräsentirte dasselbe eine sehr starke

[12]) Pogg. Annal. 92, p. 1. 1854.
[13]) Pogg. Annal. 75, p. 341. 1848.

Ladungssäule, deren Strom Wasser zersetzte, Funken gab und zolllange Eisen- und Platindrähte schmolz. Die Ladung einer solchen Zelle erhält sich 15 Minuten lang in ziemlich gleichbleibender Stärke. — Auch den Unterschied in Bezug auf langsame und schnelle Entladung hat Sinsteden richtig beobachtet. Zwei solche Ladungselemente hintereinander geschaltet, entwickeln zusammen 5 Kubikcentimeter Gas in einer Zersetzungszelle bei ziemlich lange dauerndem Stromschluss. Verbindet man aber die Pole der Elemente durch einen kurzen Leitungsdraht, so sind die Elemente so schnell erschöpft, dass schon nach einer Minute kein Funken mehr zu erhalten ist, während freilich das Galvanometer, nachdem die Elemente eine Zeit lang ungeschlossen gestanden haben, noch längere Zeit einen Polarisationsstrom anzeigt.

Bleiplatten liefern in verdünnter Schwefelsäure einen ebenso starken und dauernden sekundären Strom wie die Silberplatten. Sinsteden benutzte Bleiplatten von 7 Zoll Länge und 4 Zoll Breite. Der magnetelektrische Strom verursachte zunächst auch hier an den Oberflächen beider Elektrodenplatten Ueberzüge von Gasen, dann bräunte sich die positive Platte durch einen dichten Ueberzug von Bleisuperoxyd, welche die der negativen Platte zugekehrte Fläche ganz, die abgewandte nur an den Rändern bedeckte. Die negative Platte wurde dabei schwarzgrau, ohne dass sich jedoch wie beim Silber ein dicker Niederschlag auf sie absetzte. Auch während der Entladung behielten die beiden Bleiplatten die gleiche Farbe bei. Auch bei Nickelplatten zeigten sich analoge Erscheinungen, während bei Zinkplatten die Zersetzungszelle sehr bald durch den massenhaften, weissen Niederschlag unbrauchbar wurde.

In allen diesen Zellen kann die Entstehung der Polarisation gehindert werden dadurch, dass Kalilösung der Schwefelsäure zugesetzt wird; dann bildet sich in grösseren Mengen Ozon und die Polarisation entsteht nicht, während bei den obigen Vorgängen kein Ozon entwickelt wird. Gemeinsam ist ferner diesen Ladungselementen, dass dieselben nur durch Metalle gebildet werden können, welche Hyperoxyde bilden. — Soweit Sinsteden. Obgleich er am Schluss dieser Abhandlung auffordert, den Antheil der positiven und negativen Platte an der Bildung des sekundären Stromes zu untersuchen, hat weder er noch ein Anderer diese Frage weiter verfolgt, bis Planté den Gegenstand wieder aufgriff.

Die Stärke dieser Polarisationselemente beruht ja darauf, dass das Bleisuperoxyd sich der mit Wasserstoff beladenen Platte gegenüber so bedeutend negativ verhält. Es ist das nicht nur der Wasserstoffschicht, sondern auch der freien Metallschicht gegenüber der Fall. Es hat schon Gmelin[14]) darauf aufmerksam gemacht, dass Superoxyde, speciell die von Mangan und Blei, sich in der Spannungsreihe als sehr elektronegative Metalle verhalten. Er giebt auch den Grund an: da sie Sauerstoff an den Wasserstoff abtreten und daher eine Elektrolyse in dem Sinne einzuleiten streben, dass der Wasserstoff zu denselben gekehrt ist. — Wir sehen in diesen Bemerkungen Gmelin's und Sinsteden's die vollständige, theoretische Grundlage der Akkumulatoren.

[14]) Pogg. Annal. Bd. 44, p. 1 (spec. 11). 1838.

II.

Die Konstruktion der Akkumulatoren.

81. Planté[1]) wurde zum Studium der sekundären Elemente veranlasst durch einen Vorschlag Jacobi's, für die Telegraphie sekundäre Ströme zu verwenden. Ein Fingerzeig für ihn war auch die Bemerkung de la Rive's, dass Bleisuperoxyd zum Wasserstoff eine grosse Affinität besitze. Planté ersetzte daher die für die Gasketten und sekundären Elemente bis dahin üblichen platinirten Platinplatten durch Bleiplatten, und glaubte damit die elektromotorische Kraft dieser Elemente auf das zweieinhalbfache jener und auf das sechseinhalbfache von Elementen mit gewöhnlichen Platinelektroden gebracht zu haben. Die Messung, welche Planté mit einem Bunsen'schen Element anstellte, giebt ihm den ungefähr richtigen Werth von 1,5 eines Bunsen'schen Elementes. Auf Grund dieser Beobachtungen konstruirt Planté eine sekundäre Säule aus 9 Elementen mit einer Gesammtoberfläche von 10 Quadratmetern. Nach den Angaben in der ersten Veröffentlichung besteht jedes Element aus 2 Bleiplatten, die, durch ein dickes Tuch von einander getrennt, zu einer Spirale aufgewickelt werden, welche in zehnprozentige Schwefelsäure getaucht wird. Zum Laden dieser Batterie verbindet er je 3 Elemente parallel und benutzt eine Ladungssäule von 5 Bunsen'schen Elementen, deren Zinkplatten 7 Centimeter tief in die Flüssigkeit tauchen. Schaltet man alle 9 Elemente hintereinander, so bedarf man zur Ladung 15 Bunsen'scher Elemente. Die so geladene Kette giebt dann einen momentan sehr starken Entladungsstrom, daher fasst Planté die Säule als einen „Kondensator" auf, jedoch nicht in dem Sinne wie Ritter, vielmehr ist sie ihm ein Arbeits-Ansammlungsapparat, indem sie gestattet, die während einer

[1]) Compt. rend. T. 49. 1859, p. 402. T. 50. 1860, p. 640. T. 66. 1869, p. 1255.

längeren Zeit von der primären Säule gelieferte Arbeit in einem Augenblicke zu entladen.

So richtig auch das Princip war, so muss doch betont werden, dass zunächst diese Konstruktion einen bedeutenden Anklang nicht fand, und viele Jahre hindurch hat dies Planté'sche Element, nur von Wenigen beachtet, eine technisch gar nicht vorhandene und wissenschaftlich geringe Rolle gespielt. Planté selbst studirte zunächst noch an seinem Elemente, die Zeit für die technische Verwendung war noch nicht da. Als dann, veranlasst durch die Erfindung des Dynamoprincips durch Siemens, die Elektrotechnik in weiteren Kreisen Beachtung und Anerkennung fand, wurde auch das Planté'sche Element wieder hervorgeholt und zwar von Planté selbst. Und nun tritt eine Hochfluth von neuen, patentirten Akkumulatoren auf, welche ohne Ausnahme auf jene Sinstedeu'sche Arbeit zurückgehen, zum grössten Theil aber direkt an Planté anlehnen. Diese Fluth hat offenbar ihren Höhepunkt gegenwärtig überschritten, indem eine grosse Anzahl von Patenten in dem harten Kampf ums Dasein das Feld anderen geräumt, und eine verhältnissmässig kleine Zahl sich in der Praxis in grösserem Maasse eingebürgert und zum Theil bewährt hat. Wenn ich auf den folgenden Seiten nun nicht nur diese geringe Anzahl allein hervorhebe, sondern möglichst vollständig alle vorhandenen Patente charakterisire, so geschieht das um deswillen, weil einmal bei dem erklärlichen Bestreben praktischer Elektriker, neue Erfindungen zu machen, gar leicht schon früher gemachte und vergessene wieder von Neuem „erfunden" werden, zweitens aber auch, weil, wie z. B. das Tudor'sche Patent volle 6 Jahre, eine an sich brauchbare Konstruktion wegen fehlender kaufmännischer Vertreibung lange unbeachtet bleiben und dann durch geeignete Einführung plötzlich eine hohe Bedeutung erlangen kann.

82. Planté brachte seine Akkumulatoren selbst wieder in Erinnerung[2]) 1879 durch eine Monographie, in der er sich über den Vorgang im Akkumulator, und über die Behandlung desselben etwa folgendermaassen ausspricht. Die Vorzüge des Bleies sind zweierlei Art: es ist erstens in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich, zweitens vermag es eine sehr sauerstoffreiche Verbindung, das Bleisuperoxyd, zu bilden. Der Vorgang des Ladens ist demnach der, dass die beiden in verdünnter Schwefelsäure als Elek-

[2]) Recherches sur l'Electricité. 1879. Paris.

troden stehenden Bleiplatten die Zersetzungsprodukte der Flüssigkeit aufnehmen, und zwar wird die positive Platte, d. h. die, bei welcher während der Ladung der Strom eintritt, durch die Sauerstoffaufnahme in Bleisuperoxyd verwandelt, während auf der negativen Platte, wenn diese vorher oxydirt war, durch den Wasserstoff das Oxyd wieder zu metallischem Blei reducirt wird. War sie noch nicht oxydirt, so wird ein Theil des Wasserstoffs okkludirt, während ein anderer entweicht. In beiden Fällen aber wird die negative Platte durch das Laden nicht angegriffen, nur an der Oberfläche wird sie sowohl durch die Reduktion des Oxyds, wie auch durch die Okklusion für chemische Processe empfänglicher.

Der Vorgang des Entladens ist nach Planté folgender: Das sauerstoffreiche Bleisuperoxyd ist bestrebt, den Wasserstoff an sich zu reissen, es spielt also dieselbe Rolle wie das Kupfer im Volta'schen Element, während die vorher negative Elektrode die des Zinks übernimmt. Der Wasserstoff reducirt also das Bleisuperoxyd zu Blei, während an der negativen Elektrode zunächst Reduktion des Wasserstoffs, dann aber Bildung von Oxyd eintritt. — Im Grossen und Ganzen ist diese Ansicht wohl richtig. Allein in den Einzelheiten ist doch mehreres durch spätere Untersuchungen richtiggestellt, worauf wir demnächst eingehen. Zunächst stützt Planté auf seine Anschauung und auf die praktischen Ergebnisse seiner Versuche folgende Vorschrift, die von seiner früheren Konstruktion etwas abweicht[8]), daneben aber eine neue Gebrauchsanweisung enthält, welche bei der ersten Publikation fehlte.

83. Zwei Bleiplatten (Fig. 5 a) von der früher angegebenen Grösse werden, getrennt durch 2 oder 3 Kautschukbänder von 1 cm Breite und 0,5 cm Dicke, aufeinander gelegt und dann über einen Holzcylinder zu einer Spirale aufgewickelt, nachdem auf die obere Bleiplatte wiederum zwei Kautschukstreifen aufgelegt sind. Der Cylinder wird nun entfernt, und zwei Guttaperchastäbe, welche durch mässige Erwärmung weich gemacht sind, werden oben kreuzweise auf die Spirale gepresst, sodass die einzelnen Metallplatten in die Stäbe eingedrückt werden. Erkalten nun diese Stäbe, so schliessen sie die Spiralwindungen fest ein. Ebenso verfährt man auf der unteren Seite der Spirale und hat auf diese Weise die Windungen vollständig fixirt. Diese Spirale wird in

[8]) Compt. rend. T. 74. 1872, p. 592.

ein Gefäss mit zehnprozentiger Schwefelsäurelösung gestellt und durch 2 Bunsen'sche oder 3 Daniell'sche Elemente geladen (Fig. 5 b). Es ist dadurch nur ein verhältnissmässig schwacher Strom zum Laden gegeben, allein ein stärkerer Strom hat sich nach Planté nicht bewährt, weil das Element um so dauerhafter ist, je langsamer die chemische Zersetzung vor sich geht. Die

Fig. 5 a.

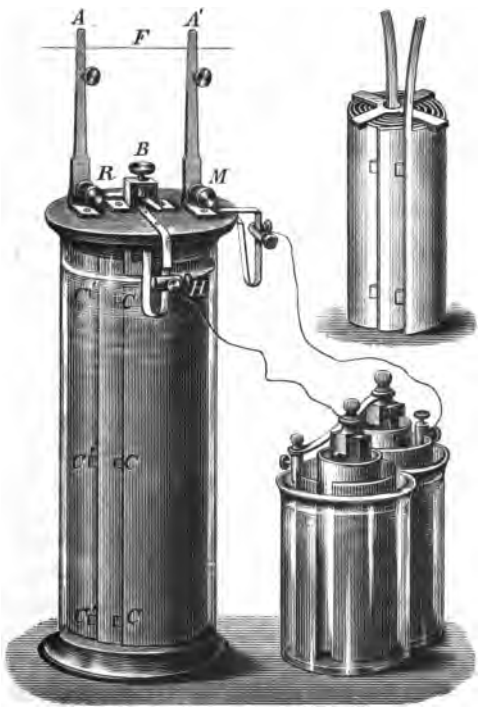


Fig. 5 b.

elektromotorische Kraft eines Bunsen oder zweier Daniell's ist nicht genügend zur Ladung. Um nun trotz der schwachen Ströme eine möglichst intensive Ladung zu erhalten, empfiehlt Planté folgende Vorbereitungsmaassregel: Man lässt am ersten Tage sechs- bis achtmal den Strom von zwei Bunsen in abwechselndem Sinne durch die Spirale gehen, zugleich lasse man die Zeitdauer der Ladung wachsen von einer Viertelstunde bis zu einer Stunde.

Nach jeder einzelnen Ladung entlade man das Element. Zum Schlusse lasse man das Element jedoch in einem bestimmten Sinne geladen stehen bis zum nächsten Tage. An diesem fahre man fort mit der Operation, dabei stets die Dauer der Ladung und die Dauer des Stehenlassens vergrössernd. Die Grenze für die Dauer des sekundären Stromes soll nur von der Dicke der Platten abhängen. Ist das Element durch eine solche fortgesetzte Behandlung bis zum Maximum der Leistungsfähigkeit gekommen, so soll dasselbe nun nicht mehr in verschiedenen Richtungen von dem ladenden Strome durchlaufen werden, sondern stets ist in einer Richtung zu laden resp. zu entladen. Dann gelten folgende Vorschriften. Es zeigt sich bei der Ladung zunächst keine Gasentwickelung; tritt diese ein, so ist das ein Zeichen, dass die Ladung beendet ist. Bei einem sekundären Element von 1 Quadratmeter Oberfläche können 20 bis 30 Minuten vergehen, bis die Gasentwickelung eintritt. Ein fertig geladenes Element soll dann aber nicht lange unbenutzt stehen, da das Superoxyd leicht ohne Stromentladung in Oxyd verwandelt wird und dadurch also eine innere, freiwillige Entladung eintritt. Der Entladungsstrom ist zuerst stärker wegen der vorhandenen Gaspolarisation, nimmt aber bald einen konstanten Werth an, den er beibehält bis zum Entstehen lokaler Ströme an der positiven Platte zwischen dem noch vorhandenen Bleisuperoxyd und dem Blei. Dabei kann man schnell oder langsam entladen, je nach der Grösse des Widerstandes, so glüht z. B. Platindraht von 1 mm Durchmesser und 80 mm Länge 1 bis 10 Minuten, Platindraht von $^1/_{10}$ mm Durchmesser bis zu einer Stunde. Mit 6 Elementen von je 0,5 qm Oberfläche kann man einen Volta'schen Lichtbogen etwa 8 Minuten in hellem Glanze erhalten. Die elektromotorische Kraft des geladenen Elements findet Planté zu Anfang der Entladung gleich 1,4 bis 1,5 Bunsen, schnell geht dieselbe auf 1,17 Bunsen herunter und hält sich lange auf dieser Höhe. Der innere Widerstand des Elementes soll schwanken zwischen den durch einen Kupferdraht von 1 mm Durchmesser und 3 bis 5 m Länge repräsentirten Widerständen. Und der Nutzeffekt[4]) soll 90 % sein.

Dieser sehr komplicirte und langwierige Process des Zurüstens der Akkumulatoren, ehe sie definitiv in Gebrauch genommen werden können, soll nach Planté nichts Anderes be-

[4]) Ueber Nutzeffekt, elektrischen und mechanischen, siehe weiter unten.

wirken, als die Oberfläche der Bleiplatten bis zu einer beträchtlichen Tiefe durch die Oxydation und Reducirung weich zu machen und aufnahmefähig für eine tiefer eindringende Oxydation. Denn wenn dieser Process des häufigen Ladens und Entladens in umgekehrten Richtungen nicht vorhergeht, wird durch den ladenden Strom die positive Platte zunächst nur mit einer sehr dünnen Superoxydschicht überzogen. Sobald das geschehen, wird weiteres Laden keinen Nutzen mehr haben, da entweder die Polarisation des sekundären Elements ausreicht, den primären Strom zu zerstören oder nur eine Wasserzersetzung eintritt ohne gleichzeitige Bildung von Superoxyd.

Diese erneuten Bemühungen Planté's hatten die elektrotechnische Welt wieder auf die Akkumulatoren aufmerksam gemacht; denn wenn auch die Erfolge dieser Säulen schon gross, theils sogar überraschend waren, so waren sie doch nicht als eine Lösung des Problems anzusehen. Denn einmal war die Kapacität eine verhältnissmässig beschränkte, ferner hatte der Akkumulator ein ganz bedeutendes Gewicht in Rücksicht auf seine Leistungsfähigkeit, und vor Allem war die Beständigkeit der Elemente eine geringe. Jedenfalls erweckte Planté jedoch durch das Erscheinen seines Buches eine allgemeine Antheilnahme an der Lösung des Problems, und obgleich viele Versuche jener Tage als gescheitert zu betrachten sind, so ist doch die Konstruktion Faure's, eine Grundlage für alle weiteren Versuche, direkt aus Planté's Studien hervorgegangen. Auch lässt sich nicht leugnen, dass eine ganze Reihe der von Planté gegebenen Vorschriften bis auf den heutigen Tag der Beachtung werth sind, und dass manche Misserfolge vermieden sein würden, wenn man Planté's Studien mehr Aufmerksamkeit gewidmet hätte.

84. Faure's deutsches Patent ist vom 8. Februar 1881. Er stellt sich nach der Patentschrift die Aufgabe, in kürzester Zeit ein unbegrenztes Akkumulationsvermögen zu erzeugen, indem er erstens die Elemente seiner Sekundärbatterie (Fig. 6), sei es durch Pinselanstrich, sei es durch galvanischen Niederschlag oder durch chemische Fällung mit einer genügend starken Schicht schwammigen oder porösen Bleies überkleidet, und zweitens die Absonderung und das Abfallen des porösen Bleiniederschlags durch besondere poröse Scheidewände (Fig. 7) verhütet. Zu dem Zwecke ist die Elektrode auf galvanoplastischem Wege oder mittels teigigen Niederschlags bedeckt mit einem Stoff, welcher Mennige oder

ein anderes Bleioxyd oder Bleisalz, welches unlöslich in der Flüssigkeit des Elementes ist, sein kann oder auch ein anderes Metallsalz, beziehungsweise deren mehrere, z. B. Mangan, Nickel- oder Silberverbindungen. — Beim Laden erhält man auf der einen Seite eine Masse Bleiperoxydes (Bleisuperoxyd), auf der anderen eine Masse reducirten Bleies. Die Porosität dieses reducirten und auch des peroxydirten Bleies kann dadurch vermehrt werden, dass man passiv bleibende Stoffe, wie Koks etc., mit dem Bleioxyd oder dem Bleisalz kombinirt. Anstatt aus Blei kann die Trägerplatte (die mit Mennige etc. bedeckte Platte) auch aus Kupfer oder Koks, Kohle etc., überhaupt aus einem leitenden Stoff bestehen, von dem keine schädliche Beeinflussung des Processes zu gewärtigen steht. — Bisweilen, wie etwa bei Batterien für Telegraphenzwecke, ist es räthlich, das gewöhnliche angesäuerte

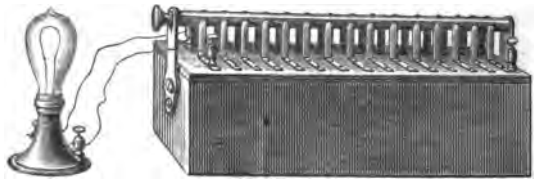


Fig. 6.

Fig. 7.

Wasser dieser Batterie zu ersetzen durch die Lösung eines Alkali- oder Erdmetallsalzes oder eines ähnlichen Metallsalzes, dessen Basis mit den Bleioxyden ein unlösliches Salz bilden kann oder dessen basisches Oxyd selbst sehr wenig löslich ist. — Die Platten sind durch poröse Scheidewände aus Pergament, Filz, Tuch, Asbest oder sonstigen porösen Stoffen zu trennen.

Die Patentansprüche sind daher auch sehr ausgedehnt, sie lauten: Die verbesserten Sekundärbatterien, welche bei kleinem Volumen und kleinem Eigengewicht die Anhäufung einer ganz beträchtlichen Menge Elektricität ermöglichen und welche Sekundärbatterien sich durch folgende Eigenthümlichkeiten auszeichnen. 1. Die vorgängige Hervorbringung einer metallischen, schwammigen (porösen) Schicht auf den Elementen (Elektroden) der Sekundärbatterien, sei es durch Ueberstreichen oder durch galvanische oder chemische Niederschläge, wobei diese Schicht, welche aus Blei im Zustande des Ueberoxydes, Oxydes oder unlöslicher Salze besteht, die Batterie befähigt, eine solche grosse

Menge Elektricität aufzuspeichern und zu weiterer Verwendung bereit zu halten. 2. Die beschriebene neue Anwendung von porösen (dialysirenden) Scheidewänden aus Filz und dergleichen, um den Anstrich oder die schwammige, beziehungsweise poröse Schicht metallischer Stoffe, welche auch noch mit passiven Körpern, wie Koks, gemischt sein können, in sicherem Abstande von einander und in fester Berührung mit den Platten zu erhalten. 3. Die Anwendung der unter 2 erwähnten porösen Scheidewände in dem Fall, wo die sekundären Batterien aus einfachen Bleiplatten hergestellt werden, und zwar als Neuerung der Methode von Gaston Planté. 4. Die Anordnung leitender Elemententräger in Gestalt von Platten oder Drähten aus Blei, welche letztere zu Seilen gedreht oder zu Geweben verflochten und mit porösen Bleioxyden oder dergleichen Bleisalzen bedeckt und in der unter 2 erwähnten Weise mit Scheidewänden kombinirt sind.

Ich habe das Patent Faure's ziemlich wörtlich hierher gestellt, nicht nur, um zu zeigen, was einem Sterblichen alles patentirt werden kann, sondern weil nach vorstehendem Patent eigentlich die weitere Ertheilung von Patenten für Bleiakkumulatoren ganz unmöglich ist. Es giebt in der That keinen neueren Akkumulator von Bedeutung, der nicht in der einen oder anderen Weise an das Faure'sche Patent sich anlehnte. Thatsächlich steht das Faure'sche Patent auch mit G. Planté's erster Anordnung vom Jahre 1860 in Konflikt, denn damals hat Planté bereits Filz (resp. Tuch) zur Trennung der Elektroden angewendet. Eigentlich war bei Faure lediglich der Gedanke zu patentiren, dass die Platten, statt durch die weitläufige Planté'sche Behandlung, von vornherein durch Ueberziehen mit einer die Superoxydbildung fördernden Schicht zum Gebrauch fertig gemacht werden. Dieser Gedanke ist richtig und in der That sehr fruchtbar, und die ferneren Patente richten ihr Augenmerk wesentlich auf möglichst vollständige Erreichung dieses von Faure erstrebten Zieles, und insofern sind sie alle als von Faure abhängige mit vollem Recht zu bezeichnen. Es ist daher durchaus logisch, wenn das Patentamt in der Entscheidung des Prozesses der Gruppe: Correns, Khotinsky, Hagen gegen das Faure-Patent die Ansprüche jener Gruppe zurückwies unter besonderer Betonung des von mir bei Punkt 1 durch gesperrten Druck hervorgehobenen Wortes „vorgängig". Diese Entscheidung ist am 10. Sept. 1891 erflossen und damit das Patent in seinem ganzen Umfange aufrechterhalten.

Thatsächlich hat Faure nicht alle Punkte seines Patentes ausgenutzt, sondern er bestrich die Bleiplatten mit Mennige, die mit verdünnter Schwefelsäure in teigigen Zustand gebracht war, bedeckte dieselben mit Filzstreifen (siehe Fig. 7) und legte eine grössere Anzahl abwechselnd als positiv oder negativ geltender Platten so nebeneinander, dass die hervorragenden Bleistreifen abwechselnd rechts oder links liegen. Diese ganze Anzahl verbindet er durch eine Hartgummifassung oder durch die Platten durchsetzende Hartgummiriegel zu einem festen Element, versieht dann die herausragenden Bleistreifen mit Federn, welche an einem Müller'schen Kommutator (Fig. 8) schleifen, so dass bei der Ladung alle

Fig. 8.

positiven Platten und alle negativen Platten parallel, während der Entladung alle Plattenpaare hintereinander geschaltet sind.

85. Die an Faure's Akkumulator vorgenommenen Untersuchungen werden im dritten Theile besprochen werden. Wir wenden uns zunächst zur Beschreibung der übrigen Konstruktionen. Diese werden sich in drei Gruppen theilen lassen: 1. solche, welche reines Blei ohne vorherige Präparirung durch Beimischungen anwenden, 2. solche, welche ohne oder mit Anschluss an Faure eine derartige Vorbereitung haben, 3. solche, die heterogene Elektroden als positive und negative Platten verwenden, oder die wirksamen Substanzen im Elektrolyten haben, aus welchem sie durch die Zersetzung beim Laden auf den Elektroden niedergeschlagen werden.

A. Akkumulatoren mit reinen Bleiplatten.

Bei der Verwendung reinen Bleies kann die Verbesserung nur in einer Vergrösserung der wirksamen Oberfläche im Verhältniss zum Gewicht bestehen oder sich auf eine Abkürzung des „Formirungsverfahrens" beziehen.

86. Das erste Patent dieser Art ist das Volckmar's (für Deutschland vom 9. Dezember 1881)[1]. Um die porösen Scheide-

[1]) Sofern ich bei den folgenden Angaben keine Quellen citire, sind dieselben den Patentschriften selbst entnommen, vergl. auch die Tabelle am Schlusse.

wände, welche einen erheblichen Widerstand bedingen, die aber nothwendig sind bei dem Faure'schen Verfahren, um die Mennige festzuhalten, zu vermeiden, aber doch fein zertheiltes Blei anwenden zu können, werden die Platten auf irgend welche Weise mit einer passenden Anzahl runder, ovaler, rechteckiger, quadratischer oder sonst wie geformter Löcher versehen der Art, dass die Platte wie ein Sieb aussieht. Es ist selbstverständlich, dass man die so geformten Platten auch durch Guss erzeugen kann (siehe Fig. 9). Diese Anordnung von Zellen oder Höhlungen in den Platten, welche gestatten, eine grössere Menge des superoxydirten

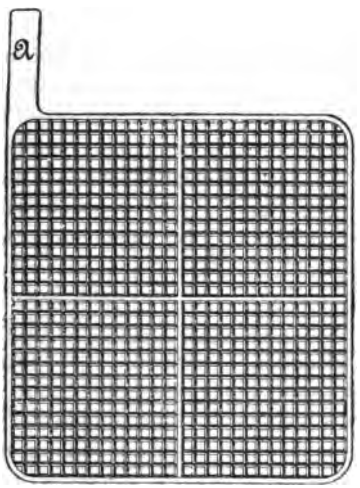


Fig. 9.

oder reducirten Bleies, welches durch die Wirkung des Stromes in diesen Zustand übergeführt wird, festzuhalten und zu konserviren, ist denn auch Volckmar patentirt, und danach sind in der That die Volckmar'schen Gitter ausgeführt. Das Füllmaterial ist bei ihm fein zertheiltes Blei, welches aus Bleispänen, feinem Schrot oder sonstigen Bleiabfällen, besonders aber aus chemisch reinem Bleipulver besteht. Diese Füllmasse wird, mit verdünnter Säure angerührt, in die Gitter geschmiert. Neben diesen beiden von Volckmar wirklich ausgeführten Punkten seines Patentes enthält dasselbe noch zwei Punkte. Die Zellen können durch ein irgendwie profilirtes, welliges Blech aus Blei

hergestellt sein, oder es können aus je zwei solchen Gittern oder durchlochten Platten, die an ihren Rahmenleisten zusammengelöthet sind, Kästen hergestellt werden zur Aufnahme jener Füllmasse, dann ist auch kein Einschmieren nöthig.

Das Wesentlichste dieses Patentes dürfte die Gitterform sein, welche in ihrer Verbindung mit der Faure'schen Mennige zu den bekannten Platten der El. Power Storage Comp. führte.

Die einfache Auffrischung der Sinsteden'schen Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure liefert Bréguet[2]) in seinem Akkumulator. Um die Imitation der Planté'schen Zellen vollständig zu machen, werden die Platten auch zu einer Spirale aufgewickelt.

87. Die Tommasi'schen Akkumulatoren sind in drei Arten vorhanden, bei welchen der Zweck ist, grosse Oberfläche bei geringem Gewicht herzustellen. Bei der ersten Art[3]) sind quadratische Rahmen von 30 cm Höhe und Breite aus viereckigen, fingerdicken Bleistäben gebildet. Zwischen den vertikalen Seitenstäben sind Bleilamellen von 0,3 mm Dicke und 15 mm Breite dicht neben einander hin- und hergezogen. Die gegenseitige Berührung der so gebildeten Elektroden wird durch dazwischen stehende Stäbe von Hartgummi vermieden. Nach dem zweiten Patente[4]) sind an eine 2 mm dicke Bleiplatte jalousieartig unter einem Winkel von 30 bis 40° kleine, 35 mm breite Bleiplatten in geeigneten Abständen von 5 mm gelöthet oder angegossen. Zwischen diesen kleinen schrägen Platten wird Bleifolie $^1/_{12}$ mm dick angehäuft, wodurch eine grosse Oberfläche erzeugt wird. Die Platten werden auch aus einer Blei-Zinn-Komposition hergestellt, woraus dann das Zinn vor dem Gebrauch auf galvanischem Wege ausgeschieden ist, so dass die Platten porös aus Blei bestehen. Als Füllmasse wird auch der Bleiniederschlag (Bleibaum) eines Zersetzungselementes benutzt. Diese Bleiplatten stehen, von einander durch 1 cm dicke Holzklötze getrennt, in verdünnter Schwefelsäure. Die erste Art hat später durch die intern. Elect. Comp. eine Abänderung dahin erfahren, dass die Bleifolie mit Mennige beschmiert wurde; so waren sie in Wien 1883 ausgestellt. Die ursprüngliche Art ist von Hall-

---

[2]) Elektr. Zeitschrift 4, 1883, p. 200.
[3]) ibid.
[4]) Centralbl. f. Elektr. Uppenb. 1882, p. 596.

wachs untersucht worden. Bei diesen Akkumulatoren ist die Formirung nach der Planté'schen Vorschrift zu machen.

Neuerdings stellt Tommasi[5]) die Elektroden aus durchlochten Röhren her, deren unteres Ende mit einem Kautschukdeckel verschlossen wird, in welchem eine Zuleitungsstange befestigt ist, der Zwischenraum zwischen Zuleitungsstange und Rohr wird mit dem aktiven Material ausgefüllt. Der Kopf der Zuleitungsstange hängt in einem Schlitz einer Metallplatte, die eine ganze Reihe solcher Röhren zu einer Platte vereinigt. Je zwei Platten werden von einander durch isolirende poröse Scheidewände getrennt. Es gestattet diese Anordnung, einzelne Elektrodenrohre bei geschlossenem Strom ohne Funkenbildung herauszunehmen und einzusetzen.

Sehr ähnlich war auch der Akkumulator von Méritens. Derselbe biegt 2 mm starke Bleiplatten u-förmig um, und füllt die Hohlräume mit losen Bleiblechen aus. An den Enden werden diese Rillen an Bleiträger gelöthet.

88. Eine Abkürzung des Zubereitungsprocesses sowie eine Vergrösserung der wirksamen Oberfläche erstreben die sogenannten Elwell-Parker Zellen[6]). Nach dem Patent von Elwell & Parker werden 230 mm breite Bleiplatten, von denen 1 Quadratmeter 10 kg wiegt, durchlocht und spiralförmig aufgewickelt. In dieser Lage werden sie durch einen Eisendraht gesteift, dann in eine Mischung von verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure 24 Stunden gelegt, um empfindlich zu werden. Hierauf werden die Spiralen abgewaschen und je 8 in 6 mm Abstand als Elektroden in verdünnte Schwefelsäure gebracht. Es wird ein Strom von 12 Ampère 6 Stunden lang hindurchgesandt und so die Platten geladen. Unmittelbar darauf werden sie entladen in ca. 3 Stunden dadurch, dass sie z. B. 10 Swanlampen à 20 Kerzen speisen. Nach diesem Vorgang werden sie in entgegengesetzter Weise geladen und sind dann zum Gebrauch fertig. Die elektromotorische Kraft ist etwas über 2 Volt. Zur schnelleren Formirung der Platten findet Swinburne[7]) am geeignetsten eine Mischung aus verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure. Die Essigsäure wird nach der Formirung leicht abgedampft. Auch Rankine Kenedy[8]) ist bemüht, das „Formiren" schneller zu

[5]) D. R.-P. 56413.
[6]) Centralbl. f. Elektr. Uppenb. 1883, p. 641.
[7]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 34.
[8]) Lum. elect. 1890, p. 558.

bewerkstelligen, indem er die Platten einzeln in elektrolytischen Bädern als Anode und Kathode einer Platinplatte gegenüberstellt.

89. Eine möglichst grosse Oberfläche stellt de Kabath her[9]), indem er gerade und gewellte Bleibänder verbindet (Fig. 10). Es werden Bleibänder von 0,1 mm Dicke und 1 cm Breite, das eine 36 cm lang, das andere 56 cm lang, abgeschnitten. Letzteres wird so lange gewellt, bis es auch die Länge von 36 cm hat. Diese Bänder werden abwechselnd aufeinander gelegt, im Ganzen

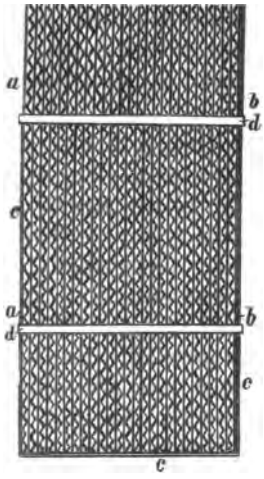


Fig. 10.

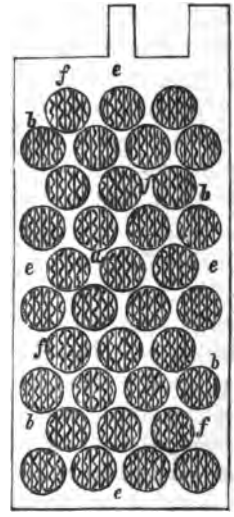


Fig. 11.

160 bis 190 für eine Platte. Diese Streifen werden in Bleischeiden c von 8 bis 9 cm geschoben, die an den schmalen Längsseiten b offen sind, deren Breitseiten e vielfach durchlocht sind (Fig. 11), und die nur oben und unten die Bleistreifen völlig umfassen. An eine dieser Schmalseiten werden die Bleistreifen angelöthet, so dass Scheide und Streifen ein Ganzes bilden. Wegen der Durchlöcherung der breiten Seiten kann die Flüssigkeit von allen Seiten frei an die Bleistreifen treten. Eine solche Scheide wiegt 1 kg, und deren 6 oder 12 werden in einem

[9]) D. R.-Patent Nr. 21689.

Glasgefässe so zu einer Batterie geordnet, dass die einzelnen Scheiden abwechselnd positive oder negative Elektroden sind[10]). Auch eine horizontale Lagerung dieser Platten in Holzkästen mit Ebonitfütterung ist von de Kabath vorgesehen. Dann ruhen die Schneiden mit ihren Längskanten auf Glasschienen. Die Ansatzstreifen, welche zu den Klemmschrauben führen, stehen abwechselnd rechts oder links.

Ganz ähnlich ist die Art, wie Carpentier die Platten herstellt, indem er die Bleistreifen an den Enden zusammenlöthet und die einzelnen Platten durch poröse Scheidewände trennt. Die Streifen für die positive Platte sind 0,5 mm dick und 15 mm breit, für die negative dagegen nur 0,25 mm dick und 10 mm breit.

Noch eine andere Art Akkumulatoren hat de Kabath[11]) eingeführt und 1881 schon patentirt erhalten; obwohl dieselben nicht eigentlich hierher gehören, mögen sie gleich hier besprochen werden. Es werden Bleitafeln von $^1/_2$ mm Dicke in nicht ganz koncentrirte Schwefelsäure getaucht, so dass die Oberfläche der Platte ganz mit einer dünnen Schicht schwefelsauren Bleioxyds bedeckt wird. Diese Tafel wird überdeckt mit einer andern ebenso behandelten, aber nur $^1/_{10}$ mm dicken Bleitafel. Dann wird das Ganze von einer Pergamenthülle zusammengehalten. Die so zusammengelegten Platten werden mit einer Pergamenthülle umgeben und dadurch vor dem Abfallen der Zersetzungsprodukte geschützt. Mit dem offenen Ende nach oben werden die Elemente in verdünnte Schwefelsäure getaucht.

90. Eine völlige Vermeidung der festen Bleiplatten erreicht Pitkin[12]), indem er entweder auf einem viereckigen Bleirahmen Filzseitenwände befestigt und den dadurch gebildeten Hohlraum ausfüllt mit Bleiabfällen oder sonstwie fein zertheiltem Blei, in welche Masse die Stromzuleitung durch feinere Bleistreifen d (Fig. 12), die von einem dicken Zuleitungsstabe D ausgehen und nach allen Seiten verzweigt sind, geschieht, oder indem er Holzkästen A mit jalousieartigen Breitseiten bildet, die mit Bleiabfällen B gefüllt werden und deren Stromzuleitung auf dieselbe Weise geschieht wie oben. Schliesslich ersetzt Pitkin den jalousie-

[10]) Es kann die durchlochte Bleihülle auch durch eine aus Karton, Kautschuk, Pergament oder sonst einem säurewiderstehenden Körper gebildet werden (Patent: 22690).

[11]) D. R.-P. Nr. 21168.

[12]) D. R.-P. Nr. 22198.

artigen Kasten auch durch einen solchen von gewöhnlichen Holzbrettern (Fig. 13), die durch viele schräg nach unten gehende Löcher b durchbrochen sind. In neuerer Zeit konstruirt Pitkin[13]) seine Platten ohne Kästen, indem er Bleiplatten mit Flanschen und Rippen herstellt, welche das Ausfallen der Füllmasse verhindern.

Fig. 12.

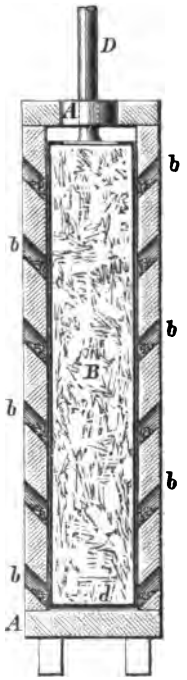


Fig. 13.

91. Ganz analog, nur dass der Holzkasten durch einen Bleikasten ersetzt ist, ordnet Schönemann[14]) seine Akkumulatoren. In einen Kasten aus Blei mit doppelter Wandung, einer massiven a und einer schräg durchlöcherten a^1, wird ein anderer Kasten b, dessen Wandung ebenfalls durchlöchert ist, aufgehängt. Dieser sowohl wie der Raum zwischen den Wandungen a und a^1 wird mit fein zertheiltem Blei gefüllt und dann das ganze mit Schwefel-

[13]) Engl. Patent 1886. Nr. 7596.
[14]) D. R.-P. Nr. 34103.

säure ausgefüllt, der Kasten aa[1] repräsentirt die negative, der Kasten b die positive Elektrode.

Auch de Changy wendet loses Blei an, indem er in einen Bleikasten eine poröse Zelle stellt und diese, sowie den Raum zwischen Kasten und Zelle, mit kleinen Bleistücken ausfüllt und die verdünnte Schwefelsäure aufgiesst.

92. Auf die Vergrösserung der Oberfläche ist auch der Akkumulator von Jones[15]) bedacht. Auf einer Grundplatte B werden eine Anzahl feiner metallischer Streifen C von linsenförmigem Profil dadurch befestigt, dass die aufeinander gelegten Linsen in einer Giessform an die Grundplatte angegossen werden. Eine Anzahl solcher aus Streifen bestehender Reihen gehen von der Grundplatte aus. Die zweite Elektrode ist gerade so gebildet und die Reihen der beiden Elektroden greifen in einander. Vor der gegenseitigen Berührung werden sie durch vertikale und horizontale isolirende Querstangen aus Holz geschützt, welche gleichzeitig die Elektroden stützen und festhalten.

93. Denselben Zweck der Plattenvergrösserung verfolgt Bailly[16]), welcher seine Elektroden aus Beiplatten bildet, die in Franzen oder zinkenartig eingeschnitten sind. Zwischen diese Franzen oder Zinken werden Bleistreifen eingewebt resp. geflochten, welche durch Zusammenlegen von Bleispänen gebildet werden, die durch Abhobeln der schmalen Kanten von ausgewalzten und zusammengepressten Bleiblechplatten entstehen. Ganz ähnlich war der von Dujardin 1889 in der Ausstellung vorgeführte Akkumulator, bei welchem dünne Walzbleistreifen lose in einen Bleirahmen geschichtet und dann nach Planté'scher Art formirt werden.

94. Die Spiralform wird von Gläsener angewendet. Ein 30 m langer Bleistreifen von 1 cm Breite und 0,4 mm Dicke, auf beiden Seiten mit kleinen körnigen Buckeln versehen, wird zu einer Spirale (Fig. 14) von 12,7 cm Durchmesser aufgewickelt. Elf solcher Spiralen werden, getrennt durch gut gefirnisste Holzkreuze, übereinander gelegt in einem aus vier vertikalen Holzleisten mit untenliegendem Holzkreuze verbundenen Gestell (Fig. 15). Alternirend sind die Spiralen mit ihren Enden an zwei vertikalen Bleistangen durch Schrauben befestigt, welche die

[15]) D. R.-P. Nr. 32987.
[16]) D. R.-P. Nr. 38903.

Stromzuführung besorgen. Die beiden Bleistangen enden in den Polklemmen. Das Gesammtgewicht eines solchen Akkumulators beträgt 12 kg bei einer Bleioberfläche von 660 Quadratdecimeter.

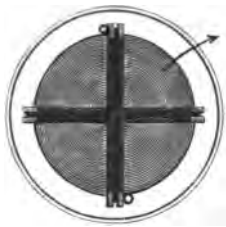


Fig. 14.

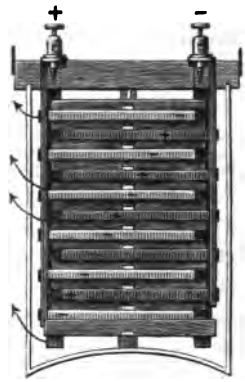


Fig. 15.

95. Die Vergrösserung der Oberfläche in Verbindung mit dem Volckmar'schen Gitter erstrebt Elieson[17]). In die Zellen b eines Bleigitters a werden kompakte Spiralen c, welche aus einem dünnen Bleistreifen und zwischengelegten Asbeststreifen fest aufgewickelt sind, eingeklemmt (Fig. 16). Die Querdimension

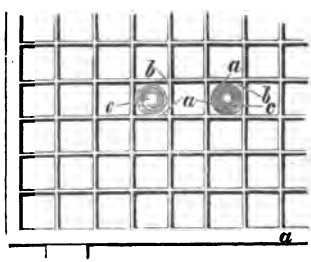


Fig. 16.

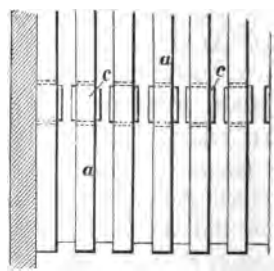


Fig. 17.

des Bleistreifens ist etwas grösser als die Dicke der Platte a, so dass die eingeklemmten Spiralen an beiden Seiten über die Gitterstäbe hervorragen (Fig. 17). Es ist damit bei verhältniss-

[17]) D. R.-P. Nr. 35194.

mässig kleinem Gewicht eine ungemein grosse Oberflächenwirkung gesichert, daneben ist die Zerstörbarkeit der Platten verringert, denn sollte eine Spirale unbrauchbar geworden sein, so lässt sie sich leicht entfernen und durch eine neue ersetzen, ohne dass dadurch die ganze Platte vernichtet wird. — Zweifellos lässt sich dieser Akkumulator noch dadurch wesentlich verbessern, dass die Gitter aus widerstandsfähigerem Material hergestellt werden, als Blei es ist, etwa aus Julien'schem Metall, welches wir weiter unten erwähnen.

96. Planté[18]) hat später eine Beschleunigung seines Formirungsverfahrens, ohne die Dauerhaftigkeit der Platten zu beeinträchtigen, dadurch zu erreichen versucht, dass er die Säule vor oder bei der Ladung erwärmt, oder dass er die Platten vor dem Einsetzen in die Zelle in Salpetersäure taucht. Die Erwärmung der Platten ist später auch von Brush beim Laden angewendet, während eine grosse Zahl von Experimentatoren findet, dass Erwärmen auf die Oekonomie der Akkumulatoren keinen Einfluss hat, wie das nach den Untersuchungen von Beetz von vornherein als sicheres Ergebniss vorauszusehen war. Durch die Erwärmung wie durch die Erschütterung wird die chemische Zersetzung befördert, aber die Polarisation gestört.

Von den Planté'schen Elektroden unterscheiden sich die Garassino's lediglich dadurch, dass die Platten durchbrochen sind. Als Elektrolyt wendet derselbe nicht nur Schwefelsäure, sondern ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure an.

Auch Carlin[19]) verwendet fast reine Bleiplatten, die er vor dem Gebrauch dadurch porös macht, dass sie auf besondere Weise hergestellt werden. Blei wird mit 5 bis 6 % Schwefel und 45 bis 55 % Kupfer legirt, aus dieser Mischung werden Platten geformt und das Kupfer wird ausgelaugt, dann bleibt poröses Blei übrig.

Das bessere Eindringen des Elektrolyts in die Platte will Ludlow[20]) durch verstärkten Druck auf die Flüssigkeit bewirken.

Das bessere Eindringen der Flüssigkeit in die Platten hängt in erster Linie von der Porosität der Platten ab. Diese zu erreichen, ist daher das Bestreben mehrerer Erfinder. Dem Car-

---

[18]) Compt. rend. T. 95, 1882, II, p. 418.
[19]) Franz. Patent 182051.
[20]) D. R.-P. Nr. 42562.

lin'schen Verfahren analog versucht Woodward[21]) eine Bleiplatte aus einer Mischung von Blei und Seesalz oder Zucker herzustellen, indem er geschmolzenes Blei mit den bezeichneten Substanzen mischt und dann in Platten giesst. Nachher soll das Seesalz oder der Zucker wieder ausgewaschen werden. Später ist freilich Woodward auf ein anderes Verfahren gekommen[22]), indem er in eine durchlöcherte Röhre aus Vulkanfiber eine Bleistange steckt und den Raum zwischen dieser und der Röhre durch dünne Bleidrähte oder Antimonblei ausfüllt. Mehrere solcher Cylinder werden in einer Reihe an eine Zuleitungsstange gelöthet und bilden so eine Platte. Die Formirung beschleunigt Woodward durch vorherige Behandlung mit Salpetersäure.

97. Ein gänzlich anderes Verfahren wendet Bandsept an[23]). Er will neben grosser Porosität gleichzeitig ein schnelles Formiren und völliges Eindringen der Zersetzung in die Platten erreichen. Darum wendet er das Blei in Pulverform an. Wenn dieses unter sehr hohem Druck in Formen gepresst wird, so bekommt es nicht nur das Ansehen von festen Platten, sondern auch einen hinreichenden Grad von Festigkeit, welcher für Akkumulator-Platten nothwendig ist. Um jedoch die ganze Masse an der chemischen Aktion theilnehmen zu lassen, presst Bandsept die Platten unter Zuführung der geeigneten Gase, welche bei der Formation die Umwandlung des Metalls bewirken sollen. So enthält die positive Platte von vorn herein einen Ueberschuss an Sauerstoff, die negative einen solchen an Wasserstoff, so dass die Platten sofort geladen werden können. Dies Verfahren ist nun nicht nur auf Bleipulver anwendbar, sondern auch auf alle Metallpulver, welche zu Akkumulatoren gebraucht werden können. Es ist daher nicht eigentlich eine neue Erfindung, wenn Commelin, Bailhache und Desmazures[24]) in Paris aus Kupferpulver unter einem Druck von 500 bis 1000 Atmosphären Platten als positive Elektroden pressen, denen sie als negative verzinkte Eisenplatten in Aetzkalilösung gegenüberstellen. Der Akkumulator Bandsept's soll sich gut bewährt haben.

---

[21]) Lum. elect. 1890, p. 558.
[22]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 562.
[23]) Jahrb. für Elekt. v. Krebs und Grawinkel, 1890, p. 28.
[24]) D. R.-P. 41995.

98. Um grosse, poröse Oberfläche zu erzielen, schlägt Edison bereits 1882[25]) vor, Bleipulver galvanisch zu erzeugen (als Bleibaum), dieses mit pulverisirtem Kalk zu mischen und daraus Platten herzustellen, oder auch aus feinen Bleifäden Matten zu flechten.

Laurent-Cély erzeugt krystallinisches Blei dadurch, dass er eine Mischung von Bleichlorür und Zinkchlorür, mit Salzsäure gewaschen, in Säure legt, in welcher gleichzeitig Zinkblättchen liegen. Durch die eintretende Zersetzung bildet sich einerseits Zinkchlorür, andererseits krystallinisches Blei, dieses wird zu kleinen Pastillen gegossen und oxydirt, dann setzt man die Pastillen in einen Bleirahmen und erhält so die Platten. Auch Monnier hatte ein analoges Verfahren benutzt.

Eine gewisse Beachtung findet auch der Akkumulator von Pollack[26]). Bleiplatten werden durch Walzen so in ihrer Oberfläche aufgerissen, dass sie wie kurzhaarige Bürsten aussehen, dann bedeckt man sie mit einem Teige aus Bleisulfat und Kochsalz, lässt sie nach dem Trocknen in einer Zersetzungszelle zu schwammigem Blei umwandeln und presst zwei solche Platten auf einander, so dass die aktive Masse eingeschlossen gehalten wird. Derartige Akkumulatoren sollen 91,38 % Ampèrestunden geben. Wir werden bei Gelegenheit der Pollack'schen Grubenlampe noch darauf zurückkommen.

Die Vergrösserung der Oberfläche und das allgemeine Herantreten des Elektrolyts an die Metallmasse sucht Smith[27]) dadurch zu erreichen, dass er Bleirahmen mit dünnen Bleistreifen anfüllt und diese durch Asbest trennt. Das, was der Patentinhaber vom Asbest erwartet, nämlich das Ansaugen des Elektrolyts an die Metallfläche, wird derselbe wohl kaum leisten nach den Resultaten Aron's mit Asbest. Uebrigens hat sich Smith auch den Anstrich mit Mennige vorbehalten.

Obgleich nun durch die weiter unten angegebenen Akkumulatoren, welche, dem Faure'schen Beispiele folgend, eine lange Konstanz des Stromes bezwecken, für die meisten technischen Verwendungen die nach dem Planté'schen System gebauten sekundären Elemente zur Zeit völlig verdrängt wurden, sind die-

---

[25]) Lum. elect. 1890, p. 425.
[26]) Elektr. Zeitschr. 1890, pp. 63, 240, 537; 1891, p. 491.
[27]) Engl. Patent 1886, Nr. 7848.

selben für gewisse Zwecke doch durchaus anwendbar, indem sie für alle möglichen Stromstärken widerstandsfähig sind und ungemein kräftige Entladung durch Ströme bis zu mehreren 100 Ampère zulassen.

99. Einen speciellen Zweck verfolgt Reynier mit seinen elastischen Akkumulatoren[28]), nämlich den, dieselben besser transportabel zu machen. Zu dem Ende werden die aus gefilztem Blei bestehenden Platten durch poröse Scheidewände aus Kieselerde getrennt in Beutel aus mit Kautschuk getränkter Leinwand gesteckt. Mehrere solcher Zellen werden durch Kautschukbänder aneinander gehalten auf ein Holzbret mit Griff gestellt, so dass die Elemente in gewisser Weise elastisch sind. Die Angaben über eine aus 16 Zellen bestehende Kombination sind folgende:

Potentialdifferenz 28 V. Elektrom. Kraft 32 V.
Entladungsstrom 3—6 A. Kapacität 30 A. St.
Nutzbare Energie 740 Watt. St. Gewicht 50 kg.
Länge 40 cm. Breite 30 cm. Höhe 30 cm.

Die Akkumulatoren der Société anonyme p. l. travail élec. des métaux stellt ihre Platten aus rost- oder gitterförmigen Trägern her, bei welchen die Zwischenräume mit reinem porösen Blei gefüllt sind. Die Zellen haben gewöhnlich 10 A. St. für das Kilogramm Platten-Gewicht an Kapacität, für motorische Zwecke werden sie jedoch auch mit nahezu doppelter Kapacität hergestellt.

B. Akkumulatoren mit Bleiverbindungen als Füllmasse.

Wir wenden uns nun den Akkumulatoren zu, welche das Bestreben zeigen, Bleiverbindungen anzuwenden, ohne mit Faure's Patent in Kollision zu gerathen. In wie weit den Konstrukteuren dieser Platten dies gelungen ist, kann nicht unsere Aufgabe sein zu untersuchen; es ist dabei jedoch zu beachten, dass Faure's Patent sehr viel weitgehender ist, wie der von ihm ausgeführte Akkumulator vermuthen lässt.

100. Swan erzeugt Bleikarbonat (1882)[1]), indem er Bleiplatten passender Form, insbesondere solche mit zellenförmig ge-

[28]) Elekt. Zeitschrift 1890, pp. 364, 381, 666.
[1]) D. R.-P. Nr. 20523.

wellten, gerunzelten oder sonstwie mit Vertiefungen versehenen Oberflächen bedeckt mit fein zertheiltem Blei. Dieses wird nun der kombinirten Einwirkung von Essigsäure, Kohlensäure und atmosphärischer Luft ausgesetzt, dadurch wird nicht nur dies fein zertheilte Blei, sondern auch die Bleiplatte bis zu einer gewissen Tiefe in Bleikarbonat verwandelt. Macht man eine solche Platte dann zur Kathode eines Wasserzersetzungsapparates, so reducirt der Wasserstoff das Karbonat und es bildet sich poröses schwammiges Blei, welches nun äusserst geeignet ist, grosse Mengen elektrochemischer Energie aufzunehmen. Nach dieser Operation sind die Platten zum Gebrauch fertig.

101. Ebenfalls wird in den Akkumulatoren von Grout, Jones und Sennet[2]) Kohle angewandt (1882). Stärkemehl mit oder ohne Zusatz anderer vegetabilischer oder kohlenstoffhaltiger Substanzen wird in Pulverform mit einem Oxyd oder Salz des Bleies innig gemischt. Hierzu thut man ein hinreichendes Quantum Wasser, Syrup, Oel etc., um die Masse plastisch zu machen. Aus der Masse werden Platten geformt. Nachdem dieselben langsam getrocknet sind, werden sie in Holzkohle oder Sand einer gelinden Rothglühhitze ausgesetzt, wobei die organischen Substanzen karbonisirt und das in ihnen enthaltene fein vertheilte Oxyd zu Metall reducirt wird. Um eine bequeme Stromzuleitung zu haben, vertheilt man in den noch weichen Platten eine Anzahl Bleidrähte, deren herausragende Enden zu einem Zuleitungsdraht zusammengeflochten werden. Zur Erzeugung des feinen Bleipulvers verfahren die Patentinhaber so, dass das geschmolzene Blei unter fortwährendem Rühren einen mässigen Zusatz pulverisirter Holzkohle erhält, womit die erstarrende Masse fein zerrieben wird. T. Woods bildet Platten aus Kohle oder einer Mischung von Eisen mit Chrom. Diese bedeckt er mit einer Schicht Chromoxyd ($Cr_2 O_3$), welche mit Chromsäure angemischt ist. Durch die Ladung soll auf der einen Seite Chromsäure, auf der andern Chromoxydul entstehen. Analog will er Mangan- oder Kupferverbindungen verwenden.

102. Schwefelblei verwendet Schulze[3]) (1882) auf zwei verschiedene Weisen. Bleiplatten werden mit eingekratzten Rillen versehen und dann mit Schwefelblume bestreut. Werden die

---

[2]) D. R.-P. Nr. 21376.

[3]) D. R.-P. Nr. 21454; cf. Elektr. Zeitschr. 1882, p. 359; 1883, p. 200.

Platten jetzt vorsichtig erhitzt, so entsteht auf der Oberfläche Schwefelblei, welches bei der Ladung zunächst zersetzt wird, indem der Schwefel wieder ausgeschieden wird. Dreissig derartige Platten bilden ein Element vom Gesammtgewicht 10,5 kg. Die Herstellung des Schwefelbleies kann auch so bewirkt werden, dass mit Wasser angerührter Schwefelblumen-Brei durch Pinselanstrich auf die Platten gebracht wird. Werden diese dann erwärmt, so bildet sich das Schwefelblei. Bei der Reduktion desselben durch den Strom wird der Schwefel theils als Schwefelwasserstoff, theils als Schwefelpulver ausgeschieden. Derartige Batterien arbeiteten auf der Ausstellung in München, und zwar 30 Elemente zur Speisung von 6—8 Edisonlampen, aber auch als Regulatoren der Stromstärke einer Maschine. Nach Hallwachs kommen auf 8 kg Gewicht 50000 Koulombs Aufspeicherungsvermögen. Als Grundlage für das Schwefelblei kann auch anderes Metall als Blei oder auch Kohle verwendet werden, welche Platten dann mit vorher präparirtem Schwefelblei überzogen werden resp. mit einem Gemisch von Schwefelblei und indifferenten Körpern, z. B. Kokspulver. Die Anordnung der Platten verdient insofern Erwähnung, als die Elektroden an Metallstäben aufgehängt werden, so dass die abfallende Masse unten auf den Boden des Gefässes fällt, ohne dass Kurzschluss in dem Element selbst entstehen könnte. Es sei hier gleich erwähnt, dass Schulze auch Faure'sche Platten herstellte, die sich von Faure dadurch unterschieden, dass die Bleiplatte waffelartig gepresst und in die Vertiefungen Mennige eingeschmiert wurde. Es kam dabei auf eine Platte von 20 cm Länge und 10 cm Breite 1 kg Mennige. Etwa um dieselbe Zeit stellte Pilleux seine Akkumulatoren dadurch her, dass er in etwas ausgehöhlten Bleiplatten für die Kathode teigiges Bleisulfat, für die Anode Bleioxyd einschmierte.

103. Bleischwammplatten sind von verschiedenen Konstrukteuren angewendet, obwohl Aron (s. unten) nachgewiesen hat, wie wenig dauerhaft sie sind. Wir erwähnen zunächst die Akkumulatoren von de Calo, welche zur Erleuchtung der Sömmeringbahn hergestellt wurden. Es werden auf metallurgischem Wege (vielleicht durch Einwirkung von H_2SO_4 auf Bleizinklegirung) Bleischwammplatten hergestellt von ca. 1 cm Dicke. Diese werden mit Mennige bedeckt, deren Abfallen durch übergenähte Säckchen verhütet werden soll. Die einzelnen Platten werden von einander durch Cigarrenkistenbretchen getrennt. Der innere

Widerstand soll 0,02 Ohm betragen, die elektromotorische Kraft der völlig geladenen Zelle 2 Volt; 8 Platten, alternirend positiv und negativ, bilden einen Akkumulator und die Leistungsfähigkeit soll 18900 kgm sein. Ueberaus einfach klingt das Recept von Kingzeff[4]). Ein Sack oder ein poröses Gefäss mit Mennige gefüllt, in welchem eine Bleiplatte als Elektrode hängt, stellt die positive Platte dar, eine gleiche Vorrichtung mit Bleiglätte an Stelle der Mennige ist die negative. Aehnlich lautet auch die Vorschrift Sir Charles Bright's, der die Zelle durch eine poröse Scheidewand in zwei Hälften theilt. Jede füllt er mit körnigem Bleisuperoxyd und hängt dahinein Bleiplatten als Elektroden. Das Bleisuperoxyd stellt er aus Bleikörnern her, über welche er die Dämpfe von Essigsäure streichen lässt.

Auch Pfeifer[5]) erzeugt Bleischwammplatten (1885). Er benutzt die reducirende Wirkung des Eisens und Zinks auf schwefelsaures Blei zur Erzeugung von Bleischwamm. Rahmen aus gelochten Zinkstreifen werden mit Bleidrähten durchzogen, deren Enden nach einer Seite hin über die Rahmen heraustreten; dann werden die so entstandenen Gitter mit schwefelsaurem Blei ausgefüllt, auf beiden Seiten mit Zink- oder Eisenplatten bedeckt und in ein Bad mit Kochsalzlösung gelegt. Die Zinkrahmen werden dadurch aufgelöst und das schwefelsaure Blei verwandelt sich in metallisches, schwammiges Blei. Diese Platten werden dann gepresst zu festen Elektroden. Statt des schwefelsauren Bleies kann auch Chlorblei in reinem Wasser angewendet werden. Die ursprünglich durchgezogenen Bleidrähte dienen dazu, den Schwammplatten grössere Festigkeit zu geben, sowie eine bessere Stromzuleitung zu bewirken. Bleischwammplatten sind ebenfalls auch Andreoli[6]) patentirt, er präparirt sie aus Bleichlorid.

Für die Herstellung des Chlorbleies benutzt die Electric Storage Battery Comp. in Philadelphia[7]) ein eigenartiges Verfahren. Gewöhnliches Blei wird geschmolzen und äusserst fein pulverisirt. Das Pulver wird in Salpetersäure aufgelöst und durch Hinzufügen von Salzsäure als Chlorür gefällt. Dieser Niederschlag wird, nachdem er getrocknet ist, mit einem Zusatz von Zinkchlorür geschmolzen

---

[4]) Lum. electr. 1890, p. 558.
[5]) D. R.-P. Nr. 30052.
[6]) Engl. Patent 1886, Nr. 8842 u. 12595.
[7]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 598.

und in flache quadratische Platten gegossen. Neun solcher kleiner Platten werden nebeneinander in einer Giessform so geordnet, dass die Zwischenräume mit Blei unter erhöhtem Druck ausgegossen werden, so dass diese gegossenen Bleigitter die Füllmasse innig umschliessen. Diese Platten werden mit Zinkplatten in Zinkchlorürlösung zu einem Element verbunden, dann reducirt sich das Bleichlorür zu schwammigem Blei. Darauf macht man die Platten zu Elektroden in Salpetersäure, wodurch das noch vorhandene Chlor völlig ausgeschieden wird. Die Platten werden dann abgewaschen und können direkt als negative Platten verwandt werden, während die positiven Platten erst oxydirt werden müssen.

Hierher gehört auch der Akkumulator von Keith (Patent vom 2. März 1883)[8]). Die beiden Elektroden bestehen aus Bleiplatten, von denen die positive mit elektrolytisch niedergeschlagenen Bleikrystallen, die negative mit schwammigem Blei, welches auf analoge Weise, wie bei den oben besprochenen Apparaten, hergestellt ist, umgeben wird. Der Bleischwamm wird durch übergezogene Säckchen festgehalten. Die Flüssigkeit ist gleichgültig, nur darf sie die Platten nicht angreifen und muss den Strom gut leiten. Er nimmt daher eine neutrale oder alkalische Lösung eines essigsauren, aber salpetersauren Salzes.

104. Die von Gmelin (l. c.) gemachte Bemerkung über den negativen Charakter des Mangansuperoxyds macht sich Epstein zu Nutze[9]), indem er gewöhnlichem Blei einen Zusatz von Mangansuperoxyd giebt. Damit die Verteilung dieses Zusatzes gleichmässig wird, verfährt Epstein auf folgende Weise. Blei wird in einem passenden Gefäss geschmolzen, dann in einen Cylinder mit Rotationsschaufelrad geschüttet und ihm hier, während das Rad fortwährend rotirt, Mangansuperoxyd in Pulverform beigemischt in dem Verhältniss, dass auf 1 kg Blei 50 bis 70 g Mangansuperoxyd kommen. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die ganze Masse einen feinkörnigen Zustand angenommen hat. Aus diesem Pulver wird mit Wasser ein zäher Brei angerührt und auf die Bleiplatten, welche entweder aus Gittern bestehen oder aus Streifen geschnitten sind, oder endlich perforirt oder gewellt sind, aufgeschmiert. Die so hergestellten Elektroden werden bei mässiger Wärme langsam getrocknet, sodass sie cement-

---

[8]) Centralbl. f. Elektr. 1883, p. 240.
[9]) D. R.-P. Nr. 27675 u. 29924.

artig hart werden. — Statt des Zusatzes von Mangansuperoxyd hat sich Epstein auch den Zusatz eines Bleioxyds oder Bleisalzes vorbehalten. —

Die Herstellung der Platten ist im zweiten Patent besonders abgeändert. Danach werden aus dem oben erwähnten Brei durch Pressen oder sonst eine geeignete Vorrichtung Körper beliebiger Form (gewöhnlich Würfelform) hergestellt, welche entweder solide sind oder mit Einkerbungen oder Rillen versehen sind, die theils zur Aufnahme des gleich zu erwähnenden Bleigusses dienen, theils dem Elektrolyt eine freiere Circulation und die Berührung mit einer grösseren Oberfläche gestatten sollen. Diese Körperchen werden in einer geeigneten Form neben- oder übereinander gruppirt, dann wird in die Form geschmolzenes Blei gegossen, welches die Zwischenräume zwischen den Körpern und die daran angebrachten Rillen ausfüllt und dadurch die einzelnen Körper zu einer Platte verbindet. Beim Erkalten wird das eingegossene Blei wegen der grossen Kontraktion die Körper fest umfassen und dadurch einen zusammenhängenden Rahmen oder ein Netzwerk bilden, welches die Erreichung eines hohen Grades von Stabilität der so gebildeten Platten oder Blöcke möglich macht. Von dem Erfinder wird der elektrische Nutzeffekt zu 90 %, der Energienutzeffekt zu 75 % angegeben, und sind die Platten in der That sehr fest und beständig.

Die Epstein'schen Akkumulatoren[10]) werden jetzt von Woodhouse & Rawson auf den Markt gebracht und wird an ihnen gerühmt, dass die Platten sich nicht werfen und keinen Kurzfluss bilden können. Die Elemente haben nur wenig Platten, unter Umständen eine positive Platte und zwei negative. Bei einer Maximalstromstärke von 30 A. pro 1 positive Platte beträgt die Kapacität für die positive Platte 120—150 Ampère-Stunden. Bei halber Beanspruchung soll gar 170 Ampère-Stunden Kapazität erreicht werden können.

Dem Epstein'schen Akkumulator sehr ähnlich in seiner Herstellungsweise ist der Jarman's[11]). Eine Mischung von unterschwefligsaurem und essigsaurem Blei mit etwas Glätte wird in Blöcke gegossen und aus diesen kleine quadratische Scheiben herausgesägt. Diese kleinen Scheiben werden in einer Form so

[10]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 286.
[11]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 574.

geordnet, dass eine Aluminiumbleilegirung als Gitter herumgegossen wird. Als Elektrolyt verwendet Jarman eine saure Lösung von Alaun.

Eine ganz analoge Formirungsart für die Platten des Akkumulators finden wir übrigens auch in dem Akkumulator von Frankland[12]) (1882). Ein Brei aus Bleioxyd und Schwefelsäure wird durch Rollen oder Pressen in die Form von kleinen Cylindern gebracht. Diese werden durch Druck von oben und unten an beiden Enden verbreitert. Die so hergestellten Scheiben werden in einer Giessform nebeneinander gelagert, welche mit Blei oder einer Bleiantimonlegirung ausgegossen wird, dadurch entsteht eine feste Platte wie bei Epstein.

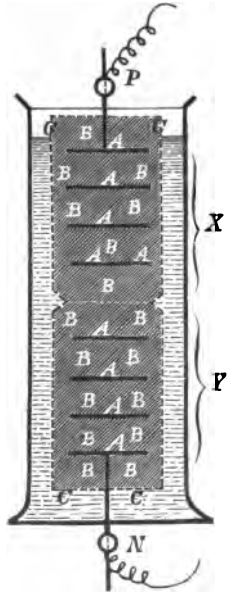


Fig. 18.

Ganz analog ist der Akkumulator von Reckenzaun[13]).

Neuerdings schlägt Reckenzaun[14]) zur Formirung der Platten die Benutzung des Lichtbogens der elektrischen Funken vor. Er verbindet die Platte mit dem positiven Pol und lässt den Bogen bei 40 Volt Spannung und 2 Ampère überspringen, dann überzieht sich die Platte mit braunem Oxyd; ist die Platte negativ, so wird sie durch den Funken gelb. Das Oxyd soll porös und sehr beständig sein. Die Oxydation geht schneller vor sich in einem mit Sauerstoff gefüllten Raume. Durch Bestreuen der Platte mit anderem Material kann man auch Legirungen herstellen.

Hierher gehört ferner das erste Patent Somzée's 1882[15]), womit er den Zweck verfolgt, auch durch schwache primäre Ströme hohe Ladungen zu erzielen. Die Elektroden bestehen aus gutleitenden, von der Säure nicht angreifbaren Platten A (Fig. 18), z. B. aus Eisen, Kupfer oder Bronze. Diese Platten werden überall durch die zu zersetzende Masse B, welche entweder Mangan-

[12]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 508.
[13]) Engl. Patent, 1886, Nr. 8379.
[14]) Lum. elect. 1890, p. 485.
[15]) D. R.-P. Nr. 22263.

oxydul (Mn_3O_4) oder Mangansuperoxyd (MnO_2) oder überhaupt ein Oxydsalz ist, von einander getrennt. Die so gebildete Säule wird in einen porösen Sack C gethan und dadurch zusammen gehalten. Die erste Platte A steht durch P mit dem + Pol der ladenden Säule in Verbindung, die letzte durch N mit dem negativen; das Ganze wird in ein Gefäss mit angesäuertem Wasser getaucht. Der Vorgang der Ladung soll hier nach Somzée darin bestehen, dass die schlecht leitenden Schichten B die Elektricität zwingen, auf den Platten A sich bis zur Sättigung anzusammeln, dann soll ein ruckweises Entladen erfolgen von Platte zu Platte, und dementsprechend auch eine ruckweise Zersetzung. Diese Vorstellungsweise ist zweifellos nicht richtig, sie widerstreitet den Grundgesetzen der Elektricitätsleitung.

In einem weiteren Patente[16]) will Somzée eine Vergrösserung der Oberfläche erzielen, indem er aus Bleidrahtnetz Behälter mit doppelter Wandung herstellt. Es ist das innere Netz engmaschig, das äussere weitmaschig, beide werden durch angelöthete Stäbe gehalten. In das Netz thut er die Füllmasse. In diesem zweiten Patent nennt er als solche Bleioxyd.

Eine eigenartige Anordnung unter Anwendung von Mangansuperoxyd befolgt Basset[17]). In einen Kasten aus Holz oder Metall, der innen mit einer Mischung aus Wachs oder paraffinirtem Harz überzogen ist, werden Kohlenplatten vertikal so angeordnet, dass sie sich nicht berühren. Die Räume zwischen den Kohlenplatten werden mit natürlichem oder künstlich pulverisirtem Mangansuperoxyd oder Eisenoxyd oder mit einer Mischung beider angefüllt. Diese Zwischenmasse wird mit einer Lösung von Eisenchlorür und Manganchlorür getränkt, eine weitere elektrolytische Flüssigkeit wird nicht angewendet.

Schon 1882 hatte de Changy aus einem Brei von Bleisuperoxyd, Mangan- und Bariumsuperoxyd auf galvanischem Wege Bleischwamm hergestellt. Dies preſste er in Sförmige Platten, die durch Filzstreifen getrennt wurden. Eventuell wollte er den Bleischwamm in die durch eine poröse Scheidewand getrennten Hälften eines Bechers bei Stromzuführung durch Kohlenelektroden packen.

A. Watt wendet alternirend Platten aus Mangansuperoxyd und Kohle durch Wolle oder Filz getrennt in einer Lösung von

---

[16]) D. R.-P. Nr. 22781.
[17]) D. R.-P. Nr. 28306.

Chlorhydrat mit Ammoniak oder Seesalz an, während Mori Platten aus einer Mischung von Bleiamalgam, Bleioxyd, Mangan oder Antimon presst. Später ist Watt zu Bleiplatten übergegangen, die er aus Blei- und Zinklegirung herstellt, woraus nachträglich das Zink ausgewaschen ist.

105. Das Quecksilber findet Verwendung in folgenden Akkumulatoren. Zunächst stellt Lorrain[18]) dadurch Elektroden her, dass er Bleipulver gut amalgamirt und dann zu Platten presst, es soll damit Krystallbildung vermieden werden. Als Flüssigkeit gilt auch hier verdünnte Schwefelsäure.

Besonders bei der Kathode will Kalischer amalgamirtes Blei anwenden[19]). Er ersetzt die einfache Bleiplatte seines ursprünglichen Akkumulators, welche die Kathode bildet, durch eine gut amalgamirte, damit die vegetationsartige Krystallbildung und dadurch der sonst leicht eintretende Kurzschluss zwischen Anode und Kathode vermieden wird. Um dies dauernd zu erreichen, fügt Kalischer der elektrolytischen Flüssigkeit seines Elementes noch ein Quecksilbersalz hinzu, welches durch den Strom so zerlegt wird, dass das Quecksilber an der Kathode niedergeschlagen wird.

Bleiamalgam mit irgend einem porösen Körper gemischt finden wir als Füllmasse in den Akkumulatorplatten von Micael & Malterre[20]).

Bleiamalgam gemischt mit Bleioxyd ist die Füllmasse in den Platten von Heinz[21]). Die Träger sind gitterförmig, und dadurch dauerhafter gemacht, dass dem Blei etwas Arsen beigemischt ist.

Quecksilberverbindungen finden wir in dem Akkumulator von Cohné[22]). Eine Bleiplatte oder ein Bleiblatt passender Grösse, in der Regel von 0,3 qm Oberfläche und 2 mm Dicke, wird mit einer Lage von Quecksilbersulfid (Zinober) in einem Gewicht von etwa 170 gr bedeckt. Dies geschieht, indem das mit verdünnter Schwefelsäure angerührte Zinober aufgeschmiert wird. Darauf biegt man die Platte zu einem rechteckigen oder cylindrischen Kasten mit der unbeschmierten Seite nach Aussen und stellt dieselbe in verdünnte Schwefelsäure. Die negative und positive

---

[18]) D. R.-P. Nr. 23086.
[19]) D. R.-P. Nr. 28868 u. 32221.
[20]) Franz. Patent 180723.
[21]) Franz. Patent 181196.
[22]) D. R.-P. Nr. 21304.

Platte unterscheiden sich nur durch die Grösse, indem die negative etwas kleiner ist als die positive. Die beiden Elektroden sind durch ein poröses Diaphragma getrennt und sind häufig durchlöchert, um freie Circulation der Flüssigkeit zu ermöglichen. Auch hier wird während des Ladens an der Kathode Quecksilber ausgeschieden und dadurch die Kathode amalgamirt; beim Entladen ist der Vorgang umgekehrt. Das Sulfid wird also zersetzt, und es bildet sich zunächst auf der Anode Bleisuperoxyd. Statt des Zinobers wird auch schwefelsaures Quecksilberoxydul zum Bekleiden der Platten angewendet.

Dauerhaftere Platten stellt Worms[23]) durch eine Legirung aus 965 Theilen Blei, 22 Theilen Antimon und 13 Theilen Quecksilber her. Das Blei wird geschmolzen, dann Antimon zugethan und endlich Quecksilber in dem Augenblick, wo die Masse zu Barren ausgegossen wird. Die Legirung wird wenig von der Säure angegriffen, ist leicht hämmer- und walzbar. Es soll diese Legirung als Träger der aktiven Masse gut verwendbar sein.

106. Auf der Wiener Ausstellung 1883 konnte man auch noch die folgenden Akkumulatoren ausgestellt sehen. Der Akkumulator von Barrier, Tourville und Godeau, genannt „Elektrodock", besteht aus[24]) vier in einander gesetzten Bleicylindern von ca. 30 cm Höhe, deren weitester einen Durchmesser von 10 cm hat. In diese Cylinder sind etwa 1 bis 2 mm breite und etwas tiefere Nuten in einem Abstand von 1 mm von einander rund herum eingedreht. Diese Rillen werden ausgefüllt mit einem Gemisch von Bleiglätte mit Syrup, Glycerin oder dergleichen Klebstoff.

Die beiden erstgenannten Konstrukteure haben in Verbindung mit Legay die Füllmasse dieser Platten später geändert[25]). Es wird nicht reine Bleiglätte angewendet, sondern ein Gemenge, bestehend aus drei Theilen platinirter Kohle, zehn Theilen Bleiglätte, zehn Theilen der Oxyde des Antimon, Wismuth oder Mangan mit einer hinreichenden Menge Zucker oder Glykose, so dass das Ganze ein knetbarer Teig wird. Dabei ist dann noch die Einrichtung getroffen, dass die gerillten Träger dieser Füllmasse am

[23]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 302.
[24]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 419.
[25]) D. R.-P. Nr. 30728.

Boden oder Deckel des umhüllenden Gefässes derartig befestigt werden, dass jede Platte für sich ein Element bildet.

Die Anwendung von Legirungen oder Gemischen findet sich auch in dem Patent von Crompton, Fitz-Gerald, Biggs und Beaumont[26]). Es handelt sich dabei hauptsächlich um die Absicht, möglichst poröse Bleiplatten zu gewinnen. Das suchen die Patentinhaber auf verschiedene Weise zu erreichen, z. B. dadurch, dass sie eine Legirung aus Blei mit Zink, Antimon oder Wismuth herstellen; daraus formen sie die Elektrodenplatten und lassen nun durch den Strom die Platten zersetzen, es bleibt dann der von dem Zink, Antimon oder Wismuth eingenommene Raum leer, und die Elektrode ist sehr porös. Dasselbe lässt sich auch erreichen durch galvanische Ueberkleidung einer Platte mit Blei und Kupfer, und nachherige Zersetzung des Kupfers in verdünnter Schwefelsäure, indem eine solche Platte als Anode das Kupfer zu Kupfervitriol abgiebt. Auch auf mechanische Weise wollen die genannten Erfinder eine vergrösserte Oberfläche herstellen, indem sie die dünnen Bleiplatten durch feine Nadelstiche perforiren oder punktiren.

107. Die Füllmasse oder die zur Zersetzung bestimmten Körper sind in folgenden Akkumulatoren entweder nicht genannt

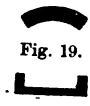


Fig. 19.

Fig. 20. Fig. 21.

oder wenigstens nicht mit patentirt. Die Patente beziehen sich also wesentlich auf die Anordnung. Als wichtigsten Apparat dieser Art müssen wir den Akkumulator de Khotinsky's nennen, welcher von der Elektriciteits Maatschappy in Rotterdam fabricirt wird. Durch drei Patente von 1884—1886 ist de Khotinsky sein Akkumulator gesichert. Die Elektroden sind gewölbt oder umgekehrt dachartig (Fig. 19) zur Aufnahme der Füllmasse, und können aus irgend welchen Leitern (Blei, Kohle, Quecksilber etc.) bestehen. Diese liegen auf dem Boden eines flachen Kastens F und sind die einzelnen Elektroden durch

[26]) D. R.-P. Nr. 22816.

nicht poröse, niedrige Scheidewände aus Holz, Glas, Porcellan, Steingut oder Hartgummi (Fig. 20) von einander isolirt. Der Kasten kann rechteckig oder kreisförmig sein, im ersten Falle liegen die Elektroden harkenartig neben einander, so dass abwechselnd positive und negative Elektroden auf einander folgen (Fig. 21). Im zweiten Falle liegen die positiven und negativen ebenfalls alternirend, aber spiralförmig auf dem Boden. Der Kasten darf selbstverständlich kein Leiter für den Strom sein;

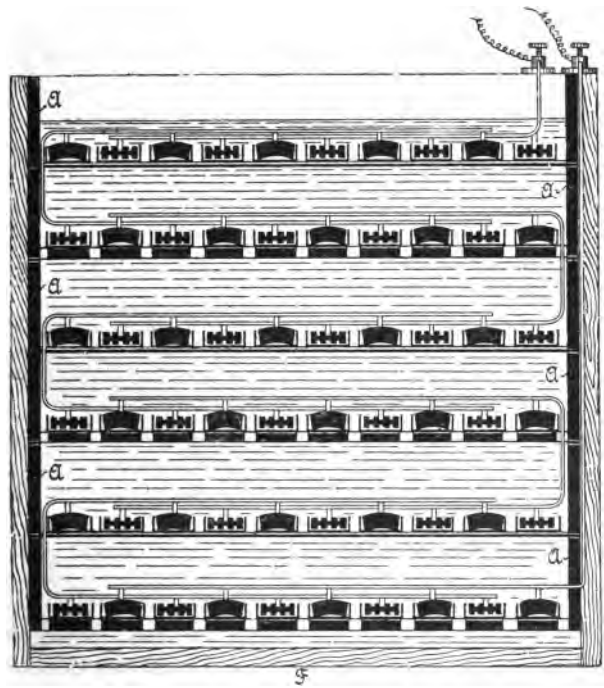


Fig. 22.

die Masse, woraus er besteht, ist freigelassen. Auch kann die Lagerung der Elektroden in flachen Ebonitkästen oder auf sonst wie isolirenden Unterlagen in Holzkästen erfolgen. Ist die Gruppirung der Elektroden ausgeführt und sind dieselben mit der Füllmasse versehen, so füllt man die Kästen so weit mit der elektrolytischen Flüssigkeit, dass dieselbe über die Scheidewände hin

die Elektroden von allen Seiten frei umspült. Es kann diese Anordnung auch auf primäre Elemente angewandt werden.

In einem Zusatzpatent aus dem Jahre 1886 wird die Konstruktion insofern erweitert, als mehrere dieser flachen Kästen auf isolirenden Zwischenlagern, deren Böden bis auf Ansatzleisten ganz fortgenommen werden, oder doch vielfach durchlöchert sind, über einander gruppirt werden, so dass sie in einem grossen Gesammtkasten lagernd durch eine gemeinsame Flüssigkeit bespült werden (Fig. 22). Es ist dann selbstverständlich nöthig, die zu den einzelnen Elektroden führenden Leitungen zu isoliren; man wendet dazu mit Kautschuk überzogene Drähte an.

Ein weiteres Patent vom 18. Juli 1885, welches aber, so viel ich weiss, erst neuerdings ausgeführt wird, erstreckt sich auf die Herstellung der Elektroden. Es werden Gerippe gepresst aus Blei, welche an den Rippen seitliche Fortsetzungen, die etwas nach oben gebogen sind, haben. Zwischen diese Rippen wird die Füllmasse (Bleioxyd etc.) gebracht, und die Rippen verhindern das Herausfallen der Füllmasse. Diese neue Form der

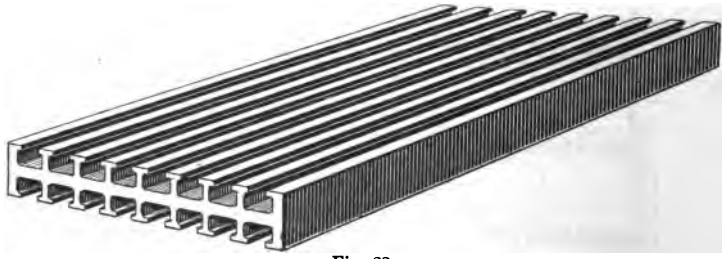


Fig. 23.

Akkumulatoren wird jetzt in grösserem Maassstabe in der Filiale Gelnhausen fabricirt. Die einzelnen Gerippe für die Platten sind aus gepresstem Blei und zwar je nach der Anwendung für schnelle Entladung in der (Fig. 23) dargestellten natürlichen Grösse, für langsame in der höheren Form, wie sie Fig. 24 darstellt. In diese Gerippe wird die aktive Masse eingeschmiert; die vorstehenden Kanten der Rippen halten dieselbe fest. Die positiven und negativen Platten unterscheiden sich durch die Anzahl der Rippen; bei letzteren stehen die Rippen weiter aus einander als bei den positiven, denn die Erfahrung hat gelehrt, dass aus den negativen das Herausfallen der Füllmasse eine sehr seltene Erscheinung ist.

Diese kleinen Platten werden nun in zwei verschiedenen Anordnungen zu grösseren Platten vereinigt. Die horizontale Anordnung wird durch Fig. 25 veranschaulicht. Die kleinen Platten sind vertikal einseitig an dicke Bleistangen gelöthet, welche so weit von einander an eine horizontale Stromzuführungsstange ge-

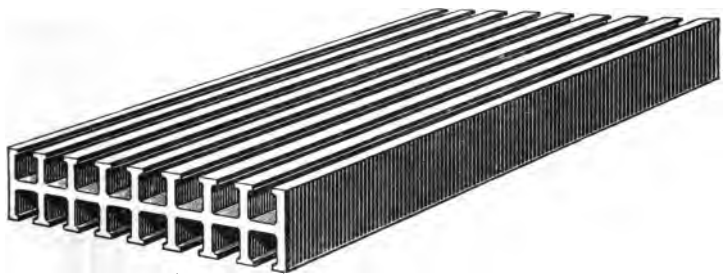


Fig. 24.

löthet sind, dass die freien, durch dünne Kautschukbänder geschützten Enden der anderen Platten zwischen ihnen gerade Platz haben. So entstehen zwei in einander greifende Harken, wobei die mit negativen Platten eine Zinke mehr hat als die positive. Die einzelnen Zinken sind durch die Kautschukbänder hinreichend

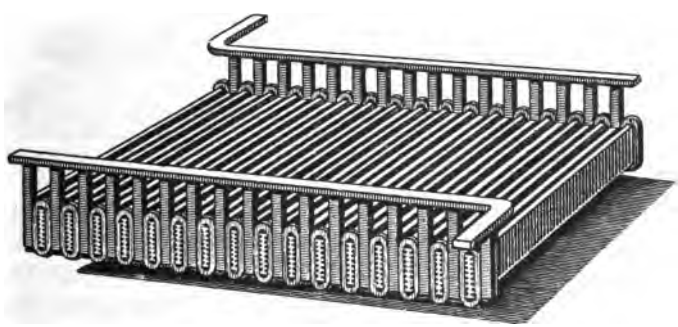


Fig. 25.

getrennt, um eine Flüssigkeitsschicht zwischen sich aufzunehmen, die die Elektrolyse ermöglicht. Da die Platten, gestützt auf die Kautschukringe, hohl stehen, wird ein Herausfallen der aktiven Masse erst, wenn es in sehr starkem Maasse eintreten sollte, einen Kurzschluss bewirken können. Es stellt diese Anordnung zweifel-

los einen grossen Fortschritt gegenüber der früheren Konstruktion dar. Oft wird aber die horizontale Lagerung der Elektroden nicht am Platze sein, sondern es werden höhere Elemente gewünscht werden. Dann löthet man nach Anleitung von Fig. 26 die kleinen Platten vertikal über einander an beiden Seiten an lange Bleistreifen, welche am oberen Ende seitlich vorspringende Nasen haben. Wieder werden mehrere solcher grosser Platten zu Elektroden durch Anlöthen der überstehenden Stromzuführungsstangen an eine horizontale Leiste (siehe Fig. 27) vereinigt und

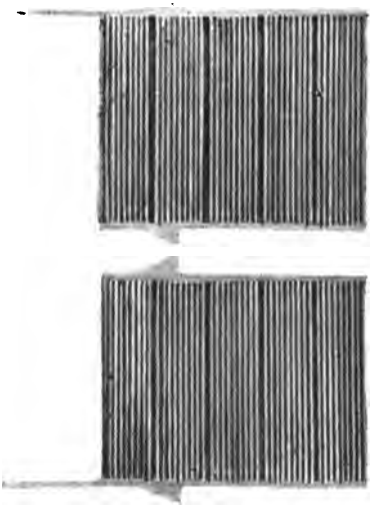


Fig. 26.

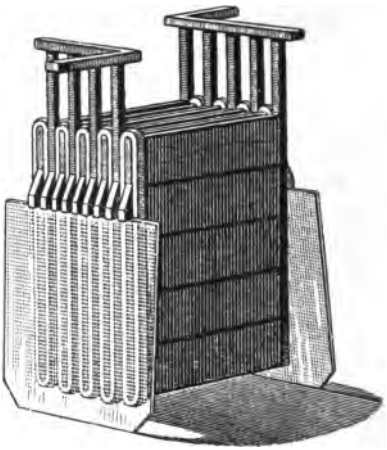


Fig. 27.

die positive und negative Elektrode greifen mit ihren Platten wiederum harkenartig in einander. Die vorspringenden Nasen, welche übrigens zuerst bei Platten der El. Pow. Storage Comp. angewendet wurden, gestatten nun eine Aufhängung der Elektroden auf zwei seitlichen, schräg angelegten Glasplatten, so dass bei dieser Anordnung die Entstehung von Kurzschlüssen durch Ausfallen von Füllmasse von selbst vermieden ist.

108. In dem Brush-Akkumulator[27]) sind die Elektroden wesentlich gewellte Bleiplatten oder rostförmige Rahmen, diese

[27]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 131.

werden zunächst auf chemischem Wege blank geputzt, dann in ein Gefäss gebracht und auf die obere Seite Bleisulfat in Pulver- oder Breiform aufgebracht. Jetzt giesst man eine gewöhnliche Kochsalzlösung oder Ammoniak resp. ein anderes Salz haltendes Wasser ein und verbindet die Bleiplatte mit einer Zinkplatte; durch die nun beginnende Elektrolyse wird das Bleisulfat zu schwammigem Blei reducirt, während ein Aequivalent Zink zu Zinksulfat verwandelt wird, das in der Lösung aufgeht. Hat man so die eine Seite der Bleiplatte präparirt, wiederholt man dasselbe Verfahren auf der andern Seite. Nachdem etwa niedergeschlagenes Zinksulfat ausgewaschen ist, kann man sofort „laden". Jedoch zeigt die negative Platte bei der grossen Wasserstoffaufnahme eine geringe Dauerhaftigkeit. Um diese zu erhöhen, will Brush zunächst alle Platten als positive Elektroden verwenden und dann in den Platten, welche negativ werden sollen, das Superoxyd wieder reduciren. Statt dieses Verfahrens kann man auch direkt die blanke Bleiplatte in eine Lösung essigsauren oder salpetersauren Bleies stellen und durch eine damit verbundene Zinkplatte Bleischwamm niederschlagen lassen. Nur muss dieser Process sehr langsam ausgeführt werden, damit der Bleischwamm an der Platte fest haftet. Dann sind trennende Schichten im Element, z. B. Filz oder Asbest, nicht nöthig. Es mag hier gleich bemerkt werden, dass sich Brush durch richterliches Erkenntniss das Monopol für Bleiakkumulatoren in den Vereinigten Staaten von Amerika erstritten hat. Die Flüssigkeit in den Elementen ist auch hier verdünnte Schwefelsäure. Es wird über die Brauchbarkeit viel Gutes gesagt; so soll der Arbeitsverlust nur 15 bis 20 % betragen; die Kapacität soll eine sehr grosse sein; es sollen z. B. 20 Zellen von je 64 Quadratzoll Fläche acht Brush-Lampen fünf Stunden lang speisen können.

109. In dem Patent von Gerald, Fitz-Gerald und Jones[28]) sind die eigentlichen Elektroden gleichgültig; sie führen in zwei durch eine poröse Scheidewand von einander getrennte Zellen. Diese sind beide ausser mit der elektrolytischen Flüssigkeit (Schwefelsäure 10 %) auch mit Bleioxyd oder einem andern in der Flüssigkeit unlöslichen Bleisalz angefüllt. Die Zersetzung bezieht sich dann auf dieses Bleisalz, und die Zersetzungsprodukte sollen auf den Elektroden niedergeschlagen werden.

[28]) D. R.-P. Nr. 30216.

Auch Dun's Akkumulator[29]) verlegt die wirksame Substanz in die Flüssigkeit. Die Elektroden sind entweder Kohle oder ein in der Flüssigkeit unlösliches Metall. Das Elektrolyt ist ein Metalloxyd, z. B. Silber-, Kupfer-, Mangansuper- und Nickeloxyd etc. in kaustischem Kali oder Natronlauge.

Endlich mag hier noch der Akkumulator von Bradley[30]) erwähnt werden, der wenigstens eigenartig ist gegenüber den bisher erwähnten. Die Elektroden sind Kohlenplatten. Diese werden so angeordnet, dass die eine Platte am Boden, die andere am oberen Rande der Zersetzungszelle befestigt ist. Die Flüssigkeit besteht aus einer Brommetalllösung. Die Zersetzung durch den Strom bewirkt die Niederschlagung des Metalles an der oberen, negativen Kohlenplatte, während das Brom auf die untere Platte fällt und hier einen negativen Ueberzug bildet.

Wir wenden uns nun denjenigen Akkumulatoren zu, welche, wie es Faure that, Mennige, sei es rein oder vermischt, anwenden, um die Bildung des Superoxyds zu beschleunigen. In wie weit dieselben neben dem Faure'schen Patent zulässig sind, ist nicht unsere Aufgabe zu untersuchen. Wir werden auch hier so viel wie möglich den Patentschriften selbst folgen.

110. Eine Verbindung des Planté'schen Verfahrens mit dem von Faure finden wir in dem Akkumulator von Gebr. Tudor 1884, welcher jetzt fabrikmässig hergestellt wird von der Akkumulatoren-Fabrik Aktiengesellschaft, Berlin, vormals Müller und Einbeck in Hagen, und in Deutschland bei Weitem die grösste Verbreitung gefunden hat. Die positiven und negativen Platten werden auf gleiche Weise hergestellt; sie unterscheiden sich nur durch die Dicke. Während die negative Platte ca. $1^1/_2$ mm stark ist, hat die positive 3 mm Dicke. Beide Platten sind mit horizontalverlaufenden Rippen versehen, die unter sich $1^1/_2$ mm Abstand haben, und bei den negativen Platten 2, bei den positiven 3 mm hoch sind. Die Rippen sind auf beiden Seiten der Platte genau symmetrisch angeordnet. Die Platten sind gegossen, nicht gewalzt und werden durch langsame Oxydation zunächst mit einer dünnen Schicht Superoxyd bedeckt. Dann werden die zwischen den Rippen liegenden Furchen mit Mennige beladen, doch nicht mit einem Male, sondern successive,

---

[29]) D. R.-P. Nr. 38383.
[30]) D. R.-P. Nr. 34454.

so dass zunächst eine dünne Schicht Mennige aufgetragen und nach dem Planté'schen Verfahren in Superoxyd verwandelt wird. Dann wiederholt man dieselbe Operation, bis die Rippen völlig überdeckt sind mit aktiver Masse. Dadurch soll die Bildung von Schwefelblei zwischen dem Träger und der aktiven Masse gänzlich vermieden sein. Es dauert die Formirung entsprechend dem Planté'schen Verfahren ziemlich lange, dann erweisen sich die Platten aber auch als durchaus dauerhaft und leistungsfähig, und besonders sind sie im Stande, schnelle Entladungen und Unregelmässigkeiten des Betriebes ohne Schaden zu ertragen. Während die alte Type bei 13,6 kg Bleigewicht nur 12 qdm aktive Fläche hatte, haben die neuen Typen bei 6,5 kg Bleigewicht 65 qdm aktive Fläche. Die Flüssigkeit ist Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,115 (resp. 19° der Baumé'schen Skala) nach der Entladung und 1,145 nach der Ladung. Nach einem Gutachten von W. Kohlrausch war der Nutzeffekt bei Tudor'schen Akkumulatoren, welche ohne Renovirung bereits drei Jahre gearbeitet hatten, 82,5 % Volt-Ampère bei einer mittleren Ladungsspannung von 2,147 Volt und einer mittleren Entladungsspannung von 1,883 Volt. Wir werden weiter unten auf die Versuchsergebnisse der Tudor-Zellen näher eingehen.

111. Das Patent Müller's in Kohlscheid bei Aachen[81]) umfasst die Herstellung von Platten und deren Anordnung. Fein pulverisirter Retortengraphit wird mit Mennige oder sonst einem Bleioxyd im Volumen-Verhältniss 3 : 1 innig gemischt, und daraus werden Platten gepresst, welche getrocknet eine ziemlich hohe Festigkeit erlangen. Diese Platten werden durch Scheidewände aus einem gegen die verdünnte Schwefelsäure genügend widerstandsfähigen, die Elektricität schlecht leitenden und dabei für Flüssigkeiten durchlässigen Material, wie namentlich hinlänglich dichte Gewebe von Hanf, Flachs, Asbest, Wolle, Glaswolle etc., von einander getrennt. Um den Leitungswiderstand durch Vergrösserung der Oberfläche zu vermindern, kann auch so verfahren werden, dass die Scheidewände spiralförmig oder zickzackförmig gebogen werden, und die zwischen denselben entstehenden Zwischenräume mit dem Gemenge aus Kohle und Bleioxyd angefüllt werden. Es sind diese Akkumulatoren daher wesentlich dasselbe, wie der Akkumulator von Grout, Jones und Sennet, den

[81]) D. R.-P. Nr. 20833.

ich oben erwähnt habe, denn praktisch wurde bei diesem auch nur Mennige in Verbindung mit Kohle angewandt, wenn auch das Wort Mennige vermieden war.

Eine eigenartige „Formirung" der positiven Platten hat Gérard Lescuyer angegeben[32]). In eine alkalische Lauge von 32—35 ° Baumé wird 15—20 gr Bleigelb oder Bleiglätte während des Kochens der Lösung gemischt. Sobald die Lösung auf 70 ° Celsius erkaltet ist, wird eine Bleiplatte als Anode hineingehängt, während der Kochtopf selbst als Kathode dient. Die Anode überzieht sich durch die Einwirkung des Stromes mit rothem Mennig oder mit Bleioxyd, während sich das Blei als loses Pulver an die Wandung des eisernen Topfes begiebt. Ist die Temperatur auf 15 ° erkaltet, so hört der Niederschlag an der Anode auf, und der Ueberzug nimmt eine bräunliche Färbung an. Auf diese Weise kann man in drei bis vier Stunden eine Bleiplatte von 2 mm Dicke vollständig transformiren; dabei wird das Oxyd krystallinisch. Lässt man während der Elektrolyse die Mischung kochen, so haftet der Ueberzug nicht an der Platte, diese wird vielmehr selbst gelöst. Man kann diesen Umstand benutzen, um das Bad wieder herzustellen, indem man den Topf zur Anode macht; dann oxydirt wieder das Bleipulver und löst sich in der Lauge. Hat man die Bleiplatte formirt, so wäscht man mit schwach angesäuertem Wasser die Reste der Soda wieder aus. Die Platten sollen eine grosse Kapacität besitzen.

112. Die uneingeschränkteste Verwendung von Bleisuperoxyd finden wir bei Tribe[33]), welcher das reine PbO_2 in Pulverform in einen Rahmen presst, der an drei Seiten aus Holz oder Schiefer, Porcellan etc., dessen vierte Seite aus einem leitenden Material gebildet ist. Es ist dabei natürlich nicht nothwendig, das Bleisuperoxyd erst durch einen Strom herzustellen. Es kann bei der Entladung, wenn eine derartige Platte einer reinen Bleiplatte gegenübersteht, natürlich nur eine Reduktion stattfinden, indem die Bleisuperoxydplatte der reinen Bleiplatte gegenüber stark negativ ist, sich also mit Wasserstoff bedeckt, welcher das Superoxyd reducirt. Dass ein solches Element sehr dauerhaft wäre, ist kaum anzunehmen.

---

[32]) La Lum. elect. 1890, p. 558.
[33]) D. R.-P. Nr. 23817.

113. Dies wird dagegen sehr gerühmt bei dem Akkumulator Aron's[34]). Auf die sehr inhaltreiche Arbeit, mit welcher Aron seinen Akkumulator einführte, werden wir im nächsten Kapitel ausführlicher einzugehen haben; hier handelt es sich um die Konstruktion des Apparates selbst. Von dem Gedanken ausgehend, dass eine grosse Oberfläche das wirksamste Mittel zur Verbesserung der Akkumulatoren sei, und dass es dabei nothwendig sei, das Bleipulver doch fest mit der Platte zu verbinden, um Dauerhaftigkeit zu erzielen, kam Aron auf die Anwendung des Kollodiums als Bindemittel. Obwohl Kollodium ein Isolator ist, zeigte sich dasselbe doch hierzu geeignet. Aron fand nämlich, dass Metalloxyde mit Kollodium gemischt allmählich in den Zustand einer chemischen Verbindung übergehen. Kollodium ist bekanntlich in einer Mischung von Alkohol und Aether löslich; so lange die Platte aus Kollodium und Superoxyd noch frisch ist, löst sich das Kollodium in jener Mischung gleichfalls; sobald jedoch die Platte, eingetrocknet ist, löst sich das Kollodium nicht mehr; die so gebildete Masse nennt Aron „Metallodium". Zur Erzeugung seiner Akkumulatoren verwendete Aron das „Bleimetallodium", bestehend aus einer Mischung von Mennige mit Kollodium. Zur Vermehrung der Haltbarkeit wird noch Asbest in die Mischung gethan. Diese Platten sind, als Ganzes leitend, nicht etwa so, dass der Strom durch die in den Poren befindliche Flüssigkeit von Metallkörnchen zu Metallkörnchen dringt, sondern direkt leitet die Platte auch in trockenem Zustande. Die zwischen den Metalltheilchen gelagerte Cellulose bedingt aber für die Flüssigkeit ein tieferes Eindringen in die Platten und dadurch eine erhebliche Vergrösserung der wirksamen Oberfläche. Bei der Ladung wird an der negativen Elektrode Blei und Schiessbaumwolle reducirt, während an der positiven Platte der Salpetersäure-Rest in der Schiessbaumwolle die Oxydation begünstigt. Bei der Entladung stellt sich der frühere Zustand wieder her.

114. Von dem Faure'schen Akkumulator unterscheidet sich der von Kornblüh[35]) nur durch die Beseitigung der festen Bleiplatten. An deren Stelle verwendet er Bleidrahtnetze, in welche ein Brei aus Mennige mit irgend einem Bindemittel eingepresst wird. Die Platten sind 6 mm dick, und 10 Platten,

[34]) D. R.-P. Nr. 21957.
[35]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 419.

welche ein Element bilden, wiegen 30 kgr. Die Wirkungsweise und die Behandlung dieser Akkumulatoren ist natürlich genau die des Faure'schen Elementes.

In der weiteren Ausführung seiner Patente kommt Somzée[36]) dem Volkmar'schen Gitter sehr nahe. Um das Werfen der Gitter-Platten, das Herausfallen der Oxydmasse und die damit verbundene schnelle Vernichtung der Gitter zu verhüten, wird die ursprünglich vorhandene Gitteröffnung durch eine Mittelwand geschlossen. Diese dünne Mittelwand wird aber selbst wieder durchbohrt, so dass in der Mitte jeder durch eine Wand in eine vordere und hintere Hälfte getheilten Masche a des Gitters b ein Loch c entsteht. Nun wird von beiden Seiten in das Gitter Mennige eingepresst, die durch geeignete Bindemittel oder auch mit verdünnter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt ist. Beim Trocknen der Platte bildet die Füllmasse dann natürlich ein in den Maschen des Gitters durchaus fest sitzendes Ganze. Beim Laden und dem dadurch bedingten Umwandlungsprocess der Mennige in Superoxyd erfolgt eine Volumenvergrösserung der Füllmasse und dadurch ein fester Anschluss an die Gitterwände. Beim Entladen erfolgt dann wieder eine Kontraktion, und es werden die vorstehenden Mennigestücke gegen die trennende Wand gedrückt, so dass niemals zu befürchten ist, dsss die Leitung unterbrochen werde. Das Herausfallen der Füllmasse scheint hier allerdings fast unmöglich zu sein, doch sind Beobachtungsresultate nicht bekannt geworden.

Eine eigenartige Herstellung der Platten finden wir bei Gardner in Brookline 1886[37]). Aus einer Bleiplatte werden durch passende Einschnitte (Fig. 28) Stege B ausgeschnitten, welche durch schmale Streifen C mit dem übrigbleibenden Rahmen A der Platte zusammenhängen. Diese Stege werden umgebogen gegen die Platte, so dass sie senkrecht auf den Platten stehen; dann werden die Ränder der Stegreifen nach oben aufgebogen, so dass sie flache Mulden bilden. In diese wird die Füllmasse gepackt. Die Füllmasse wird auf folgende Weise hergestellt. Gleiche Theile pulverisirter Kohle und Mennige werden innig gemischt; zu drei Theilen dieser Mischung wird ein Theil kalcinirter Magnesia hinzugesetzt und das Ganze wiederum gut durcheinander gemischt. Zu diesem Pulver giesst man verdünnte Salzsäure

[36]) D. R.-P. Nr. 28759.
[37]) D. R.-P. Nr. 36401.

(1 Theil Salzsäure auf 4 Theile Wasser), eventuell Salzmutterlauge, hinzu, so dass eine Paste gebildet wird, die in die Mulden fest eingepackt wird und den Raum E zwischen einer und der andern Mulde völlig ausfüllt. Bei langsamem Trocknen erhärtet die Masse und wird ausserordentlich fest und steinartig, dabei hinreichend porös, um den Eintritt der elektrolytischen Flüssigkeit vollauf zu gestatten. Diese Platten werden in der Zersetzungszelle vertikal neben einander angeordnet. Der Ladungs- und Entladungsvorgang vollzieht sich wie bei den andern, Mennige benutzenden Akkumulatoren.

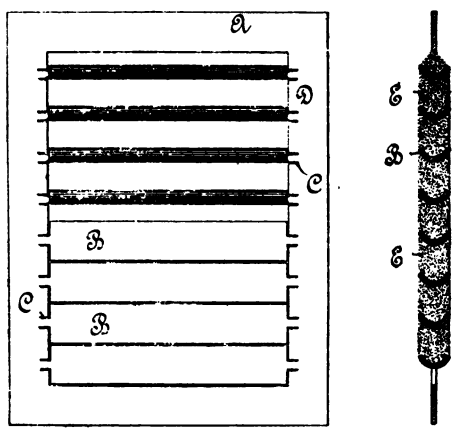


Fig. 28.

Eine grosse Menge aktiven Materials schliessen die Akkumulatoren von Johnson und Holdrege[38]) ein, bei welchen Bleiplatten einseitig mit vorstehenden Rippen versehen werden, zwischen welche die aktive Masse eingebracht wird. Zwei solcher Platten werden mit den ausgefüllten Seiten gegen einander gelegt, so dass die aktive Masse völlig eingeschlossen ist. Um der Säure Zugang zu diesem Material zu geben, werden die Bleiplatten perforirt und in die Löcher vor der Einbringung der aktiven Masse konische Stahlstifte eingesteckt. Diese Stifte werden nachher wieder herausgezogen und lassen dann eine

[38]) La Lum. élect. 1890, No. 52.

kegelförmige Vertiefung in der aktiven Masse zurück, so dass dadurch der Säure eine grosse Oberfläche geboten wird.

Das Herausfallen der Füllmasse sucht Menges[39]) dadurch zu verhindern, dass er die Gitterstäbe rillenförmig aushöhlt, so dass die Bildung zweier entgegengesetzter Kegel entsteht, wie bei den Volckmar'schen Gittern.

Den gleichen Zweck verfolgt Barbier[40]), indem er auf die ebene, dünne Bleiplatte abgestumpfte Bleikegel mit der schmalen Grundfläche aufsetzt, diese halten die dazwischen geschmierte Füllmasse fest.

Die Idee Reynier's[41]), das Abfallen durch Trennung der Elektroden mittels fester aber poröser Scheidewände, welche fest anliegen, zu verhüten, ist nach Aron's Versuchen (siehe unten) nicht zu empfehlen.

Nicht nur die Trennung der negativen und positiven Platten, sondern sogar die Verhinderung der Ausdehnung der negativen Platten will Cuthbert-Currie[42]) erreichen dadurch, dass er die Platten in getheilte und abnehmbare feste Rahmen steckt, die seitlich fest an die Zellwandung gedrückt werden. Die breiten Oberflächen der Platte bedeckt er mit isolirenden porösen Platten, welche den Raum zwischen den positiven und negativen Elektroden fest ausfüllen. Dadurch will er den bei der Ausdehnung der Platten sich ergebenden Druck benutzen, um die negativen Platten kompakt zu machen. Ob ein derartiges Vorgehen nicht die Wirksamkeit der Zellen sehr herabsetzt und dadurch die Elemente in ihrer Brauchbarkeit beschränkt, muss die Erfahrung lehren.

115. Durch eine Vereinigung der Patente Volckmar's mit dem von Faure und einer Reihe Sellon'scher ist endlich der Akkumulator Faure-Sellon-Volckmar[43]) entstanden, welcher von der Electrical Power Storage Company fabricirt wird und wohl die weiteste Verbreitung gefunden hatte. Die Herstellung der Elektroden ist für positive und negative Platten verschieden.

---

[39]) D. R.-P. Nr. 40771.

[40]) Franz. Patent Nr. 181606.

[41]) Franz. Patent Nr. 181698.

[42]) La Lum. élect. 1890, No. 52.

[43]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 401; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure Bd. 31, p. 133; Salomons, Handbuch der Akkumulatoren, deutsch von Huber.

Beide haben zunächst gemeinsam das Volckmar'sche Gitter aus Blei (siehe Fig. 29); die Löcher desselben sind derart, dass sie von aussen nach innen sich verengen, so dass sie zwei verkehrt auf einander gesetzten Trichtern gleichen und den durch die beistehende Figur erläuterten Querschnitt zeigen (Fig. 30). Es ist also durch dies Profil dasselbe erreicht, was Somzée durch die Zwischenwand erreichen will, dass nämlich das Herausfallen der Füllmasse verhindert und in allen Fällen sicherer Schluss der Füllmasse an die Gitterwandung erhalten wird. Das Gitter selbst

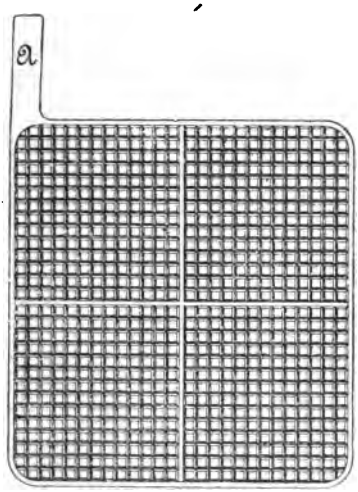


Fig. 29.

Fig. 30.

wird jetzt gegossen; es kann jedoch auch gepresst werden. Die Füllmasse für die positiven Platten ist eine Paste, welche aus reiner Mennige, mit Schwefelsäure angefeuchtet, besteht. Der Brei ist nicht flüssig, sondern eben knetbar und wird mit grossen Leisten eingeschmiert, erst von der einen Seite, während das Gitter auf einer ebenen Holz- oder Steinunterlage ruht, dann von der andern Seite, so dass die Höhlungen genau ausgefüllt sind, und die Platten nach aussen eine gerade Fläche zeigen.

Für die negativen Platten besteht die Paste aus einer Mischung von Bleiglätte mit Mennige, die mit Schwefelsäure oder schwefelsaurer Magnesialösung angefeuchtet wird. Die Art der Einbringung ist bei diesen Platten dieselbe wie bei den positiven. Nachdem beide Platten langsam getrocknet sind, werden sie „geformt". In einem Zersetzungstroge werden zunächst die positiven Platten als Anoden einfachen Bleiplatten, welche die negativen Elektroden bilden, gegenübergestellt, und 48 Stunden lang wird ein starker Strom hindurch gesandt, welcher das Elektrolyt, angesäuertes Wasser, heftig zersetzt. Die Stärke des Stromes hängt ab von der Anzahl und Grösse der Platten und soll für die Flächeneinheit ungefähr derjenigen gleich sein, welche später der Lade- und Entladestrom aufweist. Zum Formen der negativen Platten verfährt man gerade so, nur dass dabei die positive Elektrode eine einfache Bleiplatte ist, während die Kathode durch die zu formirenden negativen Platten gebildet wird, und dass die Dauer dieser Zersetzung nur 24 Stunden beträgt.

Nachdem die Platten so geformt sind, werden sie getrocknet und mit ihren überstehenden Bleistreifen an dicke horizontale Bleistreifen in passenden Abständen angelöthet. Diese Abstände sind so bemessen, dass zwischen je zwei negativen Platten stets eine positive steht, so dass in einem „Element", d. h. einer Zelle, immer eine negative Platte mehr vorhanden ist als positive Platten. Um nun die entgegengesetzten Platten vor direkter Berührung zu schützen, werden aus den negativen Platten einige Gitteröffnungen wieder von der Paste durch Auskratzen gereinigt, und in dieselben Kautschukstreifen eingeklemmt, welche an beiden Seiten ca. 8 bis 10 mm über die Plattenwand hinausragen. Gegen diese Kautschukstreifen drückt die positive Platte, so dass sie von beiden Seiten fest gestützt ist, was bei dem im Gebrauche sonst leicht vorkommenden „Werfen" derselben von grosser Bedeutung ist. Um nun zu verhindern, dass diese Kautschukstreifen aus den beiden begrenzenden negativen Platten durch das Andrücken der positiven Platten herausgedrängt werden, legt man auf die Aussenseiten zwei dicke Glasplatten und spannt über das Ganze zwei feste Kautschukbänder, welche die Platten eines Elementes zu einem Ganzen verbinden. Die horizontal angelötheten Querstreifen werden nun an der einen Seite, wo sie erheblich über die Zelle hinausragen, aufwärts gebogen und durchbohrt, um entweder mittels einer Schraube an das ebenfalls aufgebogene

Ende des entgegengesetzten Poles einer zweiten Zelle fest angeschraubt zu werden, oder um eine Klemmschraube aufzunehmen, die an ein Zuleitungskabel gelegt werden kann (Fig. 31). Es werden übrigens statt der trennenden Kautschukpflöcke in den negativen Platten auch um die Platten gezogene Gummiringe, oder zwischengelegte Glas- oder Hartgummistreifen benutzt.

Statt der Bleigitter werden für besondere Zwecke auch Gitter aus Bleilegirungen benutzt, wenn es sich z. B. um bewegte Akkumulatoren (in Schiffen, Strassenbahn etc.) handelt, wo es darauf

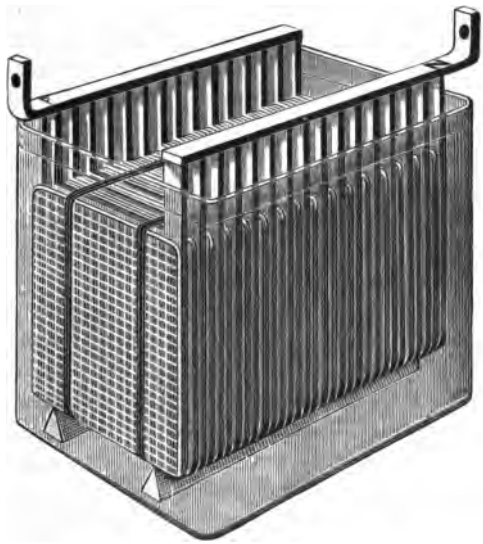


Fig. 31.

ankommt, bei möglichst geringem Gewicht möglichste Festigkeit zu erzielen. Die Bleilegirungen sind härter, leichter und dauerhafter als die reinen Bleigitter. Als solche Legirung wird oft das „Julien-Metall" benutzt; welches aus 4 % Antimon und 96 % Blei besteht. Neuerdings ist von F. Nevins[44]) eine Legirung von Blei und Zinn im Verhältniss 30 zu 100 für denselben Zweck empfohlen.

[44]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 380.

Der so gebildete Plattenkörper wird nun in eine weite Zelle, in der Regel aus Glas oder Hartgummi (das früher viel gebrauchte Teakholz hat sich nicht sehr bewährt und dürfte heutzutage kaum noch gebraucht werden) eingesetzt, nachdem auf dem Boden derselben 2 Glasprismen eingelegt sind, so dass die Platten auf diesen ruhen (siehe Fig. 31). Es hat das den Zweck, die etwa herausfallende Füllmasse auf dem Boden der Zellen zu sammeln, ohne dass sie mit den Platten in Berührung käme. Wendet man zur Anfertigung des Gitters das Julien'sche Metall an, so wird das Gitter niemals von der Säure angegriffen, bleibt daher, wenn die Füllmasse auch zum Theil herausgefallen ist, für eine Reparirung, d. h. erneuerte Ausschmierung mit Füllmasse, stets verwendbar. Das Herausfallen der Paste tritt nur bei den positiven Platten ein, es sind also nur diese, welche eventuell einer Erneuerung bedürfen, doch kommen wir darauf später. Das anzuwendende Elektrolyt ist verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,150. Diese wird sofort eingefüllt, so dass die Platten vollkommen überspült sind. Die Platten sollen nämlich nicht an Luft trocken stehen, da besonders die negativen Platten leicht durch die Luft angegriffen werden.

An diesen Elementen hat Huber die Abänderung getroffen, dass er die Zellen durch einen Glasdeckel schliesst, dann werden die horizontalen Querstreifen seitlich aus der Zelle geführt. Der Deckel schützt die Flüssigkeit vor starkem Verdampfen und vor Verunreinigung durch Hineinfallen fremder Körper; auch bewirkt er, dass die bei der Gasentwicklung oft entstehende Herausschleuderung von Flüssigkeitstropfen nicht einen Verlust von Flüssigkeit bedingt. Neuerdings hat Huber weitere Veränderungen an den Platten vorgenommen. Für das Gerippe wählt derselbe Julien'sches Hartblei, in welches die aktive Masse eingetragen wird. Nun wird jedes Viereck aktiver Masse 2 mm weit durchbohrt, so dass die Flüssigkeit frei durch die Platte gehen kann. Dadurch wird die aktive Oberfläche bedeutend vergrössert und gleichzeitig das Gewicht reducirt, so dass die Zellen nach dieser Richtung hin als für bewegliche Batterien recht beachtenswerth erscheinen.

Es ist von Interesse, dass nach Erfahrungen von Barber-Starkey[45]) Zellen der El. P. St. Comp„ welche durch langes

[45]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 144.

ungeladenes Stehen in Schwefelsäure dadurch in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt waren, dass beide Platten sich gleichmässig mit weissem schwefelsauren Blei bedeckt hatten, ohne Auseinandernehmen der Platten wieder hergestellt werden können durch Einschütten von Soda in die Flüssigkeit, und zwar setzte er jeder seiner Zellen von der Type 15 L. ein Pfund Soda zu. Dieser Erfolg beruht auf der von Swinburne zuerst gefundenen Thatsache, dass das sich bildende schwefelsaure Natron etwas schwefelsaures Blei auflöst.

Eine andere Veränderung rührt ebenfalls von Barber-Starkey[46]) her, für solche Zellen, die in Trambahnen Verwendung finden sollen. Um die durch das Schütteln reichlichere Ablösung der aktiven Masse zu verhindern, füllt er die Zwischenräume zwischen den Platten mit einem Gemisch von Sägespänen und gebranntem Gyps mit Schwefelsäure getränkt aus. Es erscheint jedoch wenig wahrscheinlich, dass der innere Widerstand dadurch nicht vermehrt werden sollte, wie der Erfinder behauptete.

Dem eben behandelten Akkumulator verwandt ist der von Ernst[47]). An die Stelle der Gitter treten neben einander gestellte, eventuell seitlich verlöthete, Röhren aus Blei, die, der Länge nach aufgeschlitzt, die aktive Masse aufnehmen. Ausser durch den Schlitz kann auch durch zahlreich angebrachte Löcher die Säure frei zu der aktiven Masse treten. Der Vorzug dieser Konstruktion soll die Vermeidung des „Werfens“ sein.

Den Gedanken, die wirksame Masse von dem Träger derselben und dem Stromzuleiter völlig verschieden zu machen, finden wir in den Patenten ausgedrückt[48]), welche The Primary Battery Comp. Lim. in London ausführt. Der Träger der wirksamen Masse ist aus isolirendem, säurebeständigem Material hergestellt; darin oder darauf ruht die aktive Masse, welche mit der Zuleitung verbunden ist, doch so, dass diese, wenn sie aus oxydirbarem Metall besteht, an den Stellen, wo sie sich mit der aktiven Masse berührt, oder wo sie mit dem Elektrolyt direkt in Verbindung tritt oder treten kann, durch einen Ueberzug aus Gold oder Platin vor der Oxydation geschützt ist. Die Verbindung zwischen dem Leiter und der aktiven Masse geschieht so, dass

[46]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 241.
[47]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 454.
[48]) D. R.-P. Nr. 36907 u. Nr. 38657.

der Leiter in Draht- oder Streifenform ganz oder theilweise durch den isolirenden Träger der aktiven Masse hindurch geflochten ist, so dass die Platte dadurch von selbst am Zuleitungsdraht befestigt ist und sich gleichzeitig die aktive Masse mit dem Stromzuleiter innig berührt.

116. Neben den Tudor-Zellen und den Faure-Sellon-Volckmar-Akkumulatoren sind besonders die in Oesterreich-Ungarn viel verbreiteten Elemente, welche 1885 den Herren Farbaky und Schenek in Schemnitz patentirt sind, zu nennen. Der eine der Erfinder hat eine sehr lesenswerthe Broschüre[49]) über diese Akkumulatoren herausgegeben, worin namentlich auch die Entstehungsgeschichte der Akkumulatoren näher erzählt wird. Wenn darin, wie wir nebenbei bemerken wollen, gesagt wird, dass zur Zeit jener Versuche „die Meisten" der Ansicht gehuldigt hätten, dass das Wasser den Elektrolyten bilde, so kann das für die deutschen Physiker um die Mitte dieses Jahrhunderts und für alle, welche Faraday's Untersuchungen kannten, schwerlich gemeint sein. Denn da wir seit 1837 wissen, dass Wasser überhaupt kein Elektrolyt ist, so kann es auch in den Akkumulatoren kein Elektrolyt sein. Doch das nebenbei. Wir werden später noch auf den weiteren Inhalt dieser Broschüre zurückkommen, für jetzt interessirt uns nur die Konstruktion der Elemente.

Nachdem als Träger der aktiven Masse zuerst zwei perforirte Bleiplatten benutzt waren, kamen die Erfinder auf die Anwendung der gitterförmigen gegossenen resp. gepressten Rechtecke, wie wir sie von Volckmar kennen. Als nun die Herren Farbaky und Schenek einsahen, dass die aktive Masse der positiven Elektroden eine Ausdehnung erlitte, wodurch schliesslich das Gitter verbogen oder gar zerrissen wurde, wollten sie dem Gitter eine Form geben, welche die Ausdehnung innerhalb des Gitters selbst ermöglichte. Das führte zur Konstruktion der sogenannten gothischen Gitter, deren innere Eintheilung kreisförmig ist; diese Kreise schneiden sich in sechs Punkten, und die hierdurch entstehenden sechs Doppelsegmente bleiben leer, und nur die übrigen Zwischenräume werden ausgefüllt. Wenn sich nun die Masse mit der Zeit ausdehnt, so geben die Segment-

[49]) Konstruktion und Wirkungsweise der Akkumulatoren, von Dr. St. Schenek. Berlin 1890.

rahmen wegen des freien Raumes nach und können so weder nach aussen verbiegen noch zerreissen. In die so hergestellten Gitter wird die Füllmasse, welche für die positive und negative Platte verschieden ist, eingetragen. Für die positive Platte, wo die Dicke des Gitters 10—12 mm beträgt, besteht die Füllmasse aus 47,5 % Mennige, 47,5 % Bleiglätte und 5 % Koaksgraupen von 1—1½ mm Korngrösse, für die negative nur aus Bleiglätte, welche mit 5 % grobkörnigem Bimsteinpulver vermischt ist. Die Zusetzung dieser inaktiven Pulver macht die Masse porös und befördert das Eindringen der Säure. Nachdem man diese Bestandtheile innig gemischt und sie mit 10—15 % Schwefelsäure der Art angefeuchtet hat, dass der Brei, mit der Hand angefasst, kaum feucht erscheint, klopft man die Mischung mit einem Messinglineal so lange in die Gitter ein, bis dieselbe zu schwitzen beginnt. Das über die Gitter herausstehende Material wird in halbtrockenem Zustande abgeschnitten. Die Platten werden alsdann an der Luft vollständig getrocknet, in verdünnter Schwefelsäure wieder gefeuchtet und nochmals getrocknet. Diese Behandlung wird noch einmal wiederholt, und zwar verbleibt die Platte dann 10—12 Stunden in der Flüssigkeit. Beim Zusammenstellen der einzelnen Platten zu Elementen werden die positiven und negativen von einander durch 7—8 mm dicke cylindrische, mit heissem Parafin getränkte Holzstäbe getrennt, dann in Holzkästen, die mit Blei ausgefüttert sind, angeordnet. Um das Verdunsten der Flüssigkeit zu verhindern, werden die Kästen mit einem aufgelötheten Deckel versehen, in dessen Mitte sich eine mittels eines abnehmbaren Deckels verschliessbare Oeffnung befindet. Als Elektrolyt kommt nun nicht, wie bei den älteren Formen, 10procentige, sondern 30procentige Schwefelsäure zur Verwendung. Diese stärkere Säure wird seitdem auch von den meisten anderen Konstrukteuren angewandt, da die Oekonomie des Akkumulators dadurch verbessert wird. Versuche und Messungen an diesen Akkumulatoren besprechen wir weiter unten.

117. In jüngster Zeit sind eine Anzahl von Akkumulatoren auf den Markt gebracht, die mit den oben beschriebenen grosse Aehnlichkeit besitzen. Ich nenne den Garassino's[50]), bei welchem eine Bleiplatte mit einem Rahmen bedeckt wird, in dessen Oeffnungen Mennige und Bleiglätte eingefüllt werden; die

[50]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 63.

Kapacität soll eine hohe sein. — Grosse Aehnlichkeit mit dem Huber'schen Akkumulator hat der Eickemeyer's[51]). Träger der aktiven Masse ist eine gegossene Bleiplatte mit polygonalen Oeffnungen. In die Mitte dieser Oeffnungen werden Stifte gehalten und der Zwischenraum zwischen diesen und den Rändern mit aktiver Masse ausgefüllt. Zieht man die Stifte heraus, so hat man die centralen Löcher, welche wir schon bei Huber kennen lernten. Zwei auf einander folgende positive und negative Platten werden durch eine nichtleitende Platte, die entsprechende Durchbohrungen hat, getrennt. Die Platten werden so fest auf einander gelegt, dass die Löcher genau auf einander passen, so dass eine Reihe von Röhren für das Elektrolyt entstehen. Dieses wird von oben durch einen Trichter in eine Röhre gegossen und steigt von unten in die anderen Röhren auf, dadurch wird nur die aktive Masse vom Elektrolyt bespült, während das Blei frei bleibt.

Der Carpenter-Akkumulator[52]) hat vielfach perforirte Bleiumhüllungen. In die Löcher werden Stahlstifte gesteckt und dann der Hohlraum mit trockener Mennige ausgefüllt. Die Fugen der Bleihüllen werden zugeschmolzen und die Stahlstifte herausgezogen. Das Herausfallen der Füllmasse soll hier ganz vermieden sein, gleichzeitig aber wegen der grossen Oberfläche der von der Flüssigkeit bespülten aktiven Masse eine verhältnissmässig hohe Kapacität erreicht sein, so dass die Zellen speciell für Strassenbahnbetrieb und Zugbeleuchtung empfohlen werden.

Die Gitterform, aber in sinnreicher Veränderung, zeigt der Correns-Akkumulator[53]). Die Volckmar'schen Gitter, welche sich nach aussen konisch erweitern, haben sich bei Stoss und Ueberanstrengung als nicht ausreichende Träger der Füllmasse ergeben, da dieselbe leicht abbröckelt und nicht genug Halt findet an den schrägen Wänden. Darum setzt Correns sein Gerüst als Doppelgitter zusammen, wie Fig. 32a zeigt. Das Gitter ist quadratisch, die Rippen sind nach innen zu abgeschrägt. Zwei solche Gitter werden, um eine halbe Quadratseite gegen einander verschoben, auf einander gelegt, so dass der Kreuzungspunkt der horizontalen und vertikalen Rippen des einen Gitters der Mitte der Oeffnung des andern gegenüberliegt. An den Seiten sind

---

[51]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 51.
[52]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 393.
[53]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 204.

diese Gitter unter sich verlöthet. Sie werden von beiden Seiten mit dem aktiven Material angefüllt und bilden damit eine glatte

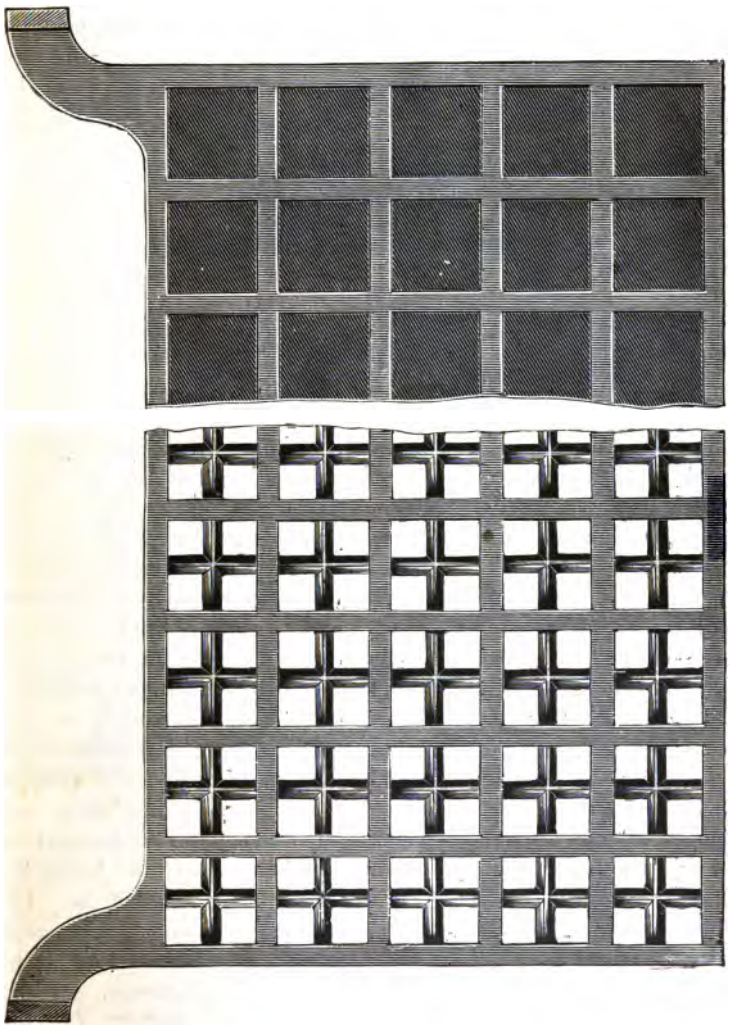


Fig. 32a.

Platte. Das aktive Material geht auf diese Weise gleichmässig durch die ganze Platte (Fig. 32b) und sind dadurch lokale

chemische Processe vermieden. Auch bei Ausdehnung der Masse wird nicht ein Heraustreten aus dem Gitter, sondern eine Kompression der Füllmasse eintreten. Für stationäre Batterien stellt Correns die Gitter aus Antimon-Hartblei her, für transportable Zellen hindert nichts, die Gitter auch aus nichtleitender Substanz, etwa Hartgummi oder Celluloid, herzustellen, wenn nur an der Oberkante für hinreichende Stromzuleitung gesorgt ist. Die Ka-

Fig. 32b.

pacität ist entsprechend hoch und die Dauerhaftigkeit soll eine aussergewöhnlich hohe sein, so dass die Firma eine Garantie bis zu 12 Jahren bietet. In der Praxis sollen die Zellen sich bereits sehr bewährt haben und eine ungemeine Widerstandskraft wird an ihnen gerühmt, so sollte in einem Falle die normale Stromentnahme 60 Ampère nicht überschreiten, aber 170 Ampère haben die Zellen ohne Schaden mehrfach ertragen.

Denselben Zweck, wie der Correns'sche Akkumulator, verfolgt der Hagen-Akkumulator, dessen Plattengerüst Fig. 33 darstellt, und zwar a) in Seitenansicht und b) in zwei Vertikalschnitten durch die Gitter. Auch bei diesem Akkumulator ist das Gerüst aus zwei Gitterhälften gebildet, die an sich analog wie beim Correns-Gestell sind, d. h. die einzelnen Gitterstäbe verjüngen sich von aussen nach innen, der Unterschied ist der, dass hier nicht die beiden Gitter gegen einander verschoben sind, sondern die Kreuzungspunkte liegen über einander und sind an diesen Stellen die Gitter mit einander durch einen Steg verbunden, so dass sie im Uebrigen frei, doch einen so hinreichenden Zusammenhang unter einander haben, dass ein Ausbiegen der einen Gitterwand gegen die andere nicht möglich ist. Die in den zwischen den Gittern liegenden freien Raum eingetragene aktive Masse bildet ein zusammenhängendes Ganze und kann durch Ausdehnung nicht aus dem Gitter heraustreten, sondern wird durch die abgeschrägten Streifen zusammengedrückt. Zweifellos ist durch diese Anordnung der Füllmasse ein ausserordentlicher Halt gegeben. Es hindert nichts, das Gitter aus Hartblei oder irgend welchem säurebeständigen Material herzustellen.

Für stationären Betrieb wählt man die Dimensionen derart, dass das aktive Material die Hälfte des Gesammtgewichtes der Platten wiegt; für transportable Batterien kann man zur Gewinnung grösserer Kapacität der aktiven Masse $^6/_{10}$ des Gesammt-

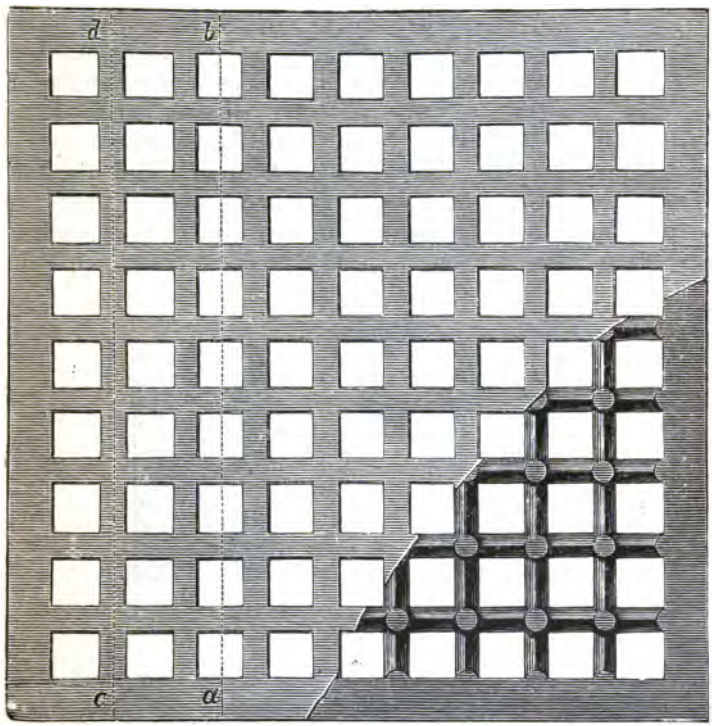


Fig. 33a.

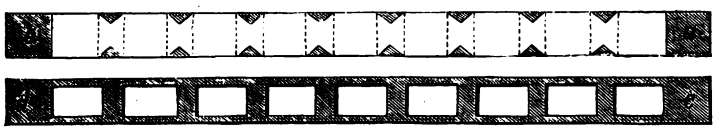


Fig. 33b.

gewichtes geben. Es werden demnach ausserordentlich verschiedene Typen für Entladungen in 3 bis 10 Stunden hergestellt, um allen Anforderungen der Kapacität genügen zu können. Die Schwefelsäure ist von spec. Gewicht 1,15. Die Entladung hat

bei einer Spannung von 1,88 Volt aufzuhören, während die gewöhnliche Spannung in der ersten Hälfte der Entladung 2 bis 1,98 Volt beträgt. Durch eine 3jährige Garantie ist auch bei diesen Akkumulatoren hinreichende Sicherheit geboten.

Den Versuch, die Platte ganz aus aktiver Masse herzustellen und nur für gute Stromzuleitung zu sorgen, finden wir in dem Akkumulator Pepper[54]). In Fig. 34 ist ein vertikaler Querschnitt, in Fig. 35 ein vertikaler Längsschnitt dargestellt. Um eine mit radialen Streifen a, oder einem entsprechenden Sektor versehene Axe B aus leicht schmelzbarem Metall wird die Platte A aus der aktiven Masse geformt. Dann wird die Axe B mit den Streifen a geschmolzen und zwei solcher Platten mit den Hohlräumen B an einander gelegt zwischen 2 Formstücken C. Dann giesst man den entstehenden Gesammtraum mit Typen-

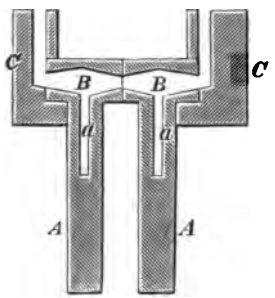


Fig. 34.

Fig. 35.

Legierung aus und erhält dadurch eine recht feste und sichere Stromzuführung. Ob die Platten dauerhaft genug sind, möchte zweifelhaft erscheinen.

118. Eine durchaus eigenartige Konstruktion zeigt der Akkumulator von F. Clas und J. F. Weyde[55]), dessen Totalansicht Fig. 36 darstellt. Die abwechselnd positiven und negativen Platten sind aus einer Anzahl aktiver Stäbe hergestellt. Diese Stäbe werden durch hydraulische Pressen so geformt, dass sie einen dickrandigen Hohlcylinder darstellen, wie der Querschnitt Fig. 37 zeigt. Derartige Stäbe C werden in zwei elastische,

[54]) La Lumière électr. 1890, p. 483.
[55]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 275.

klemmende Metallfassungen A gestekt und von einander durch die metallischen Schieber B getrennt, so dass sie fest an einander

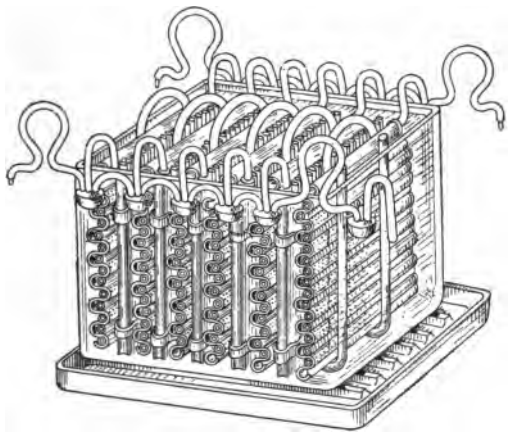


Fig. 36.

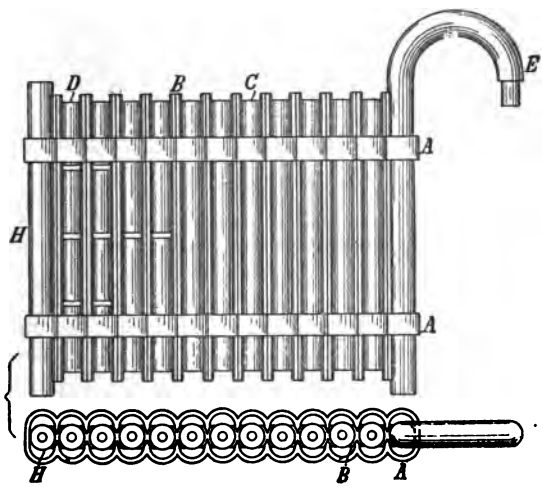


Fig. 37.

schliessen. Die beiden äussersten Stäbe sind aus festem Metall, um dem Ganzen die nöthige Steifheit und die Gleichmässig-

keit des Druckes herzustellen. Die Formation geht in einer provisorischen Fassung vor sich, die für alle Formationen gebraucht wird und, weil diese Fassung schon polarisirt ist, den Formirungsstrom gleich durch die aktive Masse zwingt. Nachdem die Oxydirung der Hohlcylinder vollständig stattgefunden hat, werden die Cylinder in neue Umfassungen gesteckt, und die Platte ist fertig. Da in diesen Platten der chemische Process direkt von den Hohlcylindern geleistet wird, bleiben die Fassungen vor der schädlichen Wirkung des Stromes bewahrt und sichern eine lange Haltbarkeit. Die negativen Platten werden analog aus solchen Stäben C des activen Materials gebildet, nur dass die

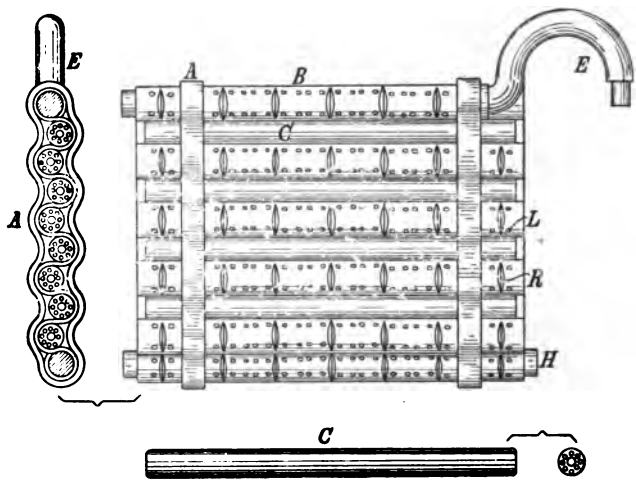


Fig. 38.

Durchbohrung, wie Fig. 38 zeigt, eine mehrfache ist, und dass die Stäbe nicht in der Art der positiven Platten eingeklemmt werden, vielmehr in ein wellig gepresstes, häufig durchbohrtes Metallblech B geklemmt sind. Die Formirung wird auch hier in provisorischen Fassungen vorgenommen. Während in den positiven Platten die Stäbe vertikal geordnet sind, liegen sie in den negativen horizontal. Die Verbindung zu einem Element findet auf die Weise statt, dass je ein begrenzender Metallstab über die Platte hinausragt und seitwärts umgebogen aus dem Kasten seitlich herausragt. Diese herausragenden Enden E werden, wie Fig. 39 zeigt,

in einem besonderen Schmelzlöffel B fest verlöthet. Diese Einrichtung gestattet auch leicht die Herausnahme einer einzelnen Platte, indem der glühende Löffel wieder an die Löthstelle gehalten wird, und wenn das Blei A weich geworden ist, kann die einzelne Platte herausgezogen werden. Ebenso wird sie wieder eingesetzt. Ein Element hat eine negative Platte mehr, als die Anzahl der positiven beträgt. Die Vortheile dieser Konstruktion sollen sein, neben grosser Kapacität bei geringem Gewicht, die leichte Ersetzung einzelner Stäbe aktiven Materials durch frische, ohne dass die übrigen irgend davon berührt würden, oder gar die Fassung eine Verletzung erführe.

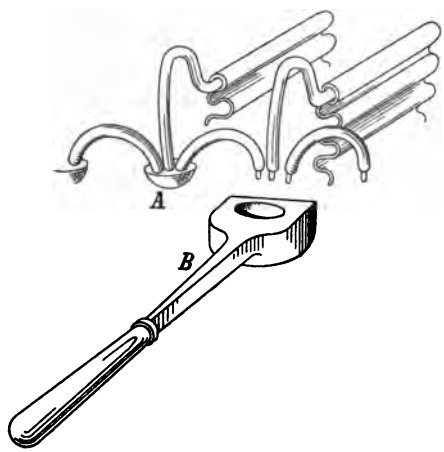


Fig. 39.

119. Eine eigenartige Konstruktion der Elektrode zeigt der Akkumulator von Schoop[56]). Fig. 40 stellt eine positive Elektrode dar. Ein mittlerer, ziemlich kräftiger, vertikaler Bleibalken hat seitliche Arme, welche Scheiben aus gleichem Material tragen. Die freien Enden dieser Balken werden durch zwei nichtleitende seitliche Stützleisten getragen. Mehrere solcher stabförmigen Platten werden durch Verschraubung mit einem horizontalen Stromleiter zu einer Anode verbunden, wie Fig. 41 zeigt. Die negativen Elektroden haben die Form der Fig. 42, worin der mittlere Träger fehlt; statt dessen sind die seitlichen Träger aus

[56]) Elektr. Zeitschrift 1890, pp. 473 u. 611.

leitendem Material. Diese seitlichen Träger ruhen in horizontalen Fussleisten, welche den Strom leiten in eine gemeinsame Zuführungsleiste, so dass in Fig. 43 die positive Platte nach rechts,

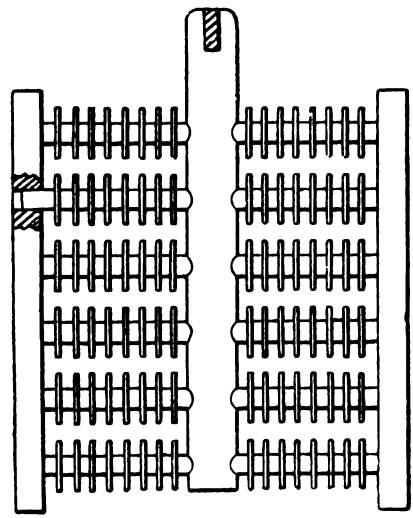


Fig. 40.

die negative nach links die Stromführung besitzt. Eine derartige Konstruktion soll die ungleichmässige Ausdehnung und damit das Werfen der Platten vermeiden. Auch die Formirung dieser

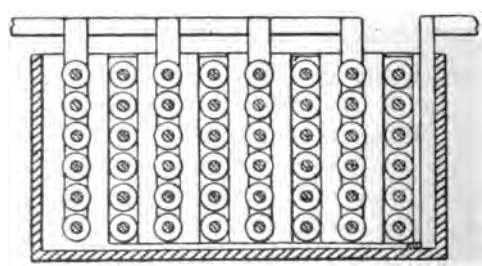


Fig. 41.

Platten ist eine besondere, indem dabei die Verwendung einer Paste völlig vermieden ist. Die Platten werden in einer fünfprocentigen Quecksilbersulphatlösung als Elektroden aufgehängt.

Durch einen nicht zu starken Strom wird auf der Kathode metallisches Quecksilber niedergeschlagen, welches mit dem Blei Amalgam bildet und ziemlich tief in die Platte eindringt, während die Anode scheinbar ganz unverändert bleibt. Darauf kehrt

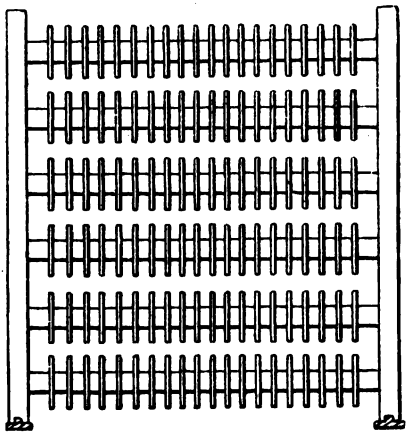


Fig. 42.

man die Stromrichtung um; dann wird das Amalgam wieder aufgelöst, und das Quecksilber begiebt sich auf die entgegengesetzte Platte. Nachdem so alles Quecksilber aus der ursprünglichen Kathode entfernt ist, nimmt man dieselbe heraus; das Blei ist schwammig geworden, und nach einem gewöhnlichen Abwaschungs-

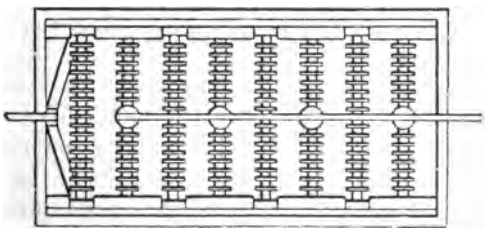


Fig. 43.

verfahren ist die Platte zum Laden im Akkumulator fertig. Lässt man nun die ursprüngliche Anode einer neuen Bleiplatte gegenüber wieder als Anode in der Lösung stehen, so wird auch diese in schwammiges Blei umgewandelt und damit formirt.

Der Hauptunterschied dieses Schoop'schen Akkumulators von den bisher besprochenen besteht aber in der Anwendung eines gelatinösen Elektrolyts. Die gewöhnlichen organischen Substanzen, welche die Fähigkeit besitzen, schon in geringen Beimischungen Flüssigkeiten gelatinös zu machen, erwiesen sich als unbrauchbar, darum wandte Schoop das kieselsaure Natron an. Schwefelsäure von spec. Gewicht 1,25 wird im Volumenverhältniss 2 : 1 mit kieselsaurem Natron von spec. Gewicht 1,18 gemischt. Diese Mischung bleibt zunächst flüssig, wird allmählich steif und gelatinös, um nach 24 Stunden völlig steif zu sein. Die Elasticität dieser Masse ist eine hervorragende; sie schmiegt sich daher überall fest an die Platten und stellt so einen hinreichenden Kontakt her. Es genügt jedoch eine viel geringere Beimengung, da die gewünschte Steifigkeit schon durch einen Zusatz von 1,25 proc. Kieselsäure (nach Gewicht) erhalten wird. Es empfiehlt sich daher, weniger Kieselsäure beizumischen, da die Kapacität um so geringer wird, je grösser der Gehalt an Kieselsäurehydrat ist. Während der Ladung sammelt sich auf der Oberfläche der Gelatine eine dünne Schicht sauren Wassers an, welche bei der Entladung wieder resorbiert wird. Der Widerstand dieser Gelatine ist grösser als der der gewöhnlichen verdünnten Schwefelsäure. Ebenfalls ist die Kapacität eine verminderte, etwa $^3/_4$ bis $^9/_{10}$ derjenigen bei flüssigem Elektrolyte; dieser Nachtheil kann aber dadurch mehr als aufgewogen werden, dass man die Platten sehr dünn und porös herstellen kann, ohne dass ein Abfallen der Füllmasse oder ein Zerbrechen der Platten zu befürchten wäre, da die Elasticität der Gelatine die Platten steift. Bei praktischer Erfahrung durch 2 Jahre lang hat sich ergeben, dass ein Kurzschluss überhaupt nicht vorkommt. Ja, selbst durch das Zerbrechen eines Glasgefässes wurde die Brauchbarkeit nicht sofort aufgehoben. Besonders für transportable Akkumulatoren scheint dieses gelatinöse Elektrolyt, welches natürlich auch bei anderen Platten angewendet werden kann und thatsächlich von der Fabrik Oerlikon angewandt wird, von Bedeutung werden zu wollen, da selbst bei fortgesetzter Rüttelung eine Verletzung der Elektroden ausgeschlossen erscheint.

Auch Ch. F. Winkler wendet als Elektrolyt ein Gemisch von Schwefelsäure, Natriumsilikat und Ammoniumsulphat an, welches bald nach dem Eingiessen gerinnt. Seine Platten sind rostförmige Gitter aus dreiseitig prismatischen Stäben, von denen

jeder mit einer Kante auf der Fläche des vorhergehenden ruht. Die dadurch entstehenden Hohlräume werden mit aktiver Masse ausgefüllt. Diese Zellen sollen 93 Proc. A. St. Wirkungsgrad haben bei einem Spannungsabfall von 11 Proc.

120. Der Akkumulator Hering's[57]) fordert zunächst die Herstellung massiver Blöcke aus Beisuperoxyd, welche durch Pressung von mit einer Bleisalzlösung teigig gemachtem Bleioxyd erhalten werden. Diese Blöcke werden auf Stromzuleitungsplatten aufgelegt. Analoge Blöcke aus Bleischwamm werden auf beide Seiten einer negativen Stromführungsplatte gelegt, wie Fig. 44 zeigt. Diese Blöcke werden dadurch fest an die Stromführungsplatte gepresst, dass zwischen den beiden Elektroden nichtleitende poröse Bänder (siehe Fig.) straff gespannt sind und durch Verschraubungen die beiden positiven Platten gegen die negative

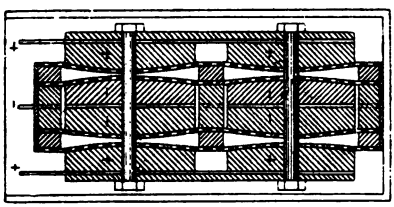


Fig. 44.

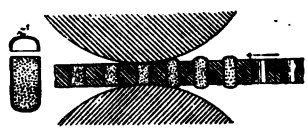


Fig. 45.

innere angedrückt wird. Der Akkumulator ist sehr leicht, die Platten können sich nicht leicht werfen, aber der Widerstand wird etwas gross sein.

Eine besondere Art der Einbringung aktiver Masse in die Platten wendet Gibson an[58]). Die Bleiplatten werden durch eng aneinander liegende Reihen von Löchern durchbohrt. In diese Löcher werden kleine Bleikapseln aus dünnstem Blei, mit der aktiven Masse gefüllt (Fig. 45), eingeschoben und durch zwei Walzen festgepresst, so dass die Kapseln mit der Bleiplatte eine ebene Oberfläche bilden. Um die aktive Masse direkt mit dem Elektrolyt in Berührung zu setzen, werden die Verschlussflächen der Kapseln fein durchlöchert.

Der Eckelt'sche Akkumulator[59]) wird aus Bleistreifen, deren Querschnitt die T-, ⊐- oder H-Form zeigt, zu Spiralen auf-

[57]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 430.
[58]) D. R.-P. Nr. 45992.
[59]) D. R.-P. Nr. 47972.

gewickelt. In diese Spiralen wird die aktive Masse völlig eingebracht, und dann um dieselben ein fester Bleiring gelegt. Diese Bleiringe sind an die Stromzuleitungsstangen gelöthet. Alternirend sind die positiven und negativen Scheiben in mit Blei ausgegossenen Eisen-Cylindern gelagert.

Als Träger und Stromzuleiter wählt van Gestel[60]) Kupferplatten. Diese werden unter hydraulischer Pressung mit Längsstreifen aus Blei oder Bleilegirung überzogen. Zwischen diese Bleistreifen wird die aktive Masse eingepackt und die vorstehenden Ränder der Streifen werden umgebogen.

Eine ganz bedeutende Menge aktiven Materials bringt Tommasi[61]) in seinen neuesten Akkumulatorplatten unter, welche er aus cylindrischen oder rechteckigen Bleikästen, deren Wandung vielfach durchlocht ist, herstellt. Diese Kästen werden für die positive Elektrode mit Mennige, für die negative mit Bleiglätte gefüllt, und in Steingutgefässen als Elektroden auf isolirenden Leisten angeordnet. Das Elektrolyt durchdringt die ganze Masse, daher soll eine sehr hohe Kapacität, ein Wirkungsgrad von 95 Proc. A. St., ein Nutzeffekt von 80 Proc. Watt-Stunden mit denselben erzielt werden bei einem geringen Gewicht (cf. p. 111).

C. Akkumulatoren mit verschiedenartigen oder indifferenten Elektroden.

121. Es ist noch eine grosse Gruppe von Akkumulatoren zu besprechen, welche sich dadurch charakterisiren, dass sie entweder andere als Bleielektroden resp. Elektroden mit Bleiverbindungen anwenden, oder überhaupt die Elektroden selbst indifferent sein lassen, dagegen die aktive Masse im Elektrolyt haben, so dass bei der Ladung aus dem Elektrolyt das Metall oder die Metallverbindung an den Elektroden niedergeschlagen werden, um bei der Entladung wieder in die Lösung einzugehen.

Schon zwei Jahre nach den ersten Planté'schen Versuchen wird ein solcher Akkumulator von Charles Kirchof in New-York empfohlen. Zwei perforirte und durch Reiben mit Glaspapier

[60]) D. R.-P. Nr. 47163.
[61]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 651.

rauh gemachte Platinplatten hängen, von einander durch Glasröhren isolirt, von einem Deckel in ein Glasgefäss. Das Elektrolyt besteht aus einer Lösung, welche auf 6—8 Gewichtstheile Wasser, 6 Theile salpetersaures, 2 Theile essigsaures Blei und 1 Theil salpetersaures Kali enthält. Diese Lösung wird filtrirt, dann fügt man hinzu 4 Theile zweiundzwanzigprocentiger, käuflicher Essigsäure, 1 Theil Salpetersäure und etwa $^1/_{11}$ salpetersaures oder essigsaures Eisen oder Zink. Schickt man nun einen Strom hindurch, so bildet sich auf der Anode ein schwarzer Ueberzug von Bleisuperoxyd, auf der negativen dagegen krystallinisches Blei. Dadurch entsteht ein sehr kräftiges sekundäres Element, in welchem bei der Entladung das Elektrolyt wieder hergestellt wird. Natürlich kam an die Stelle der Platinplatten auch Kohle oder amalgamirtes Blei oder Zink etc. treten. Dass ein solches Element nicht dauerhaft sein konnte, ist wohl von selbst klar; aber es hat viele Nachahmer gefunden.

Wir erwähnen ferner den Akkumulator von Benjamin[1]) in New-York, welcher als positive Elektrode eine Bleiplatte mit Mennige oder Superoxyd enthält, als negative eine einfache Bleiplatte. Die Flüssigkeit aber ist nicht, wie bisher, verdünnte Schwefelsäure, sondern eine Mischung von Zinksulfat und Thonerdehydrat. Beim Laden zersetzt der Strom das Zinksulfat und überzieht die Bleiplatte mit Zink. Die Säure wird durch die Thonerde zu Aluminiumsulfat neutralisirt.

Uebrigens hat Benjamin[2]) eine grosse Reihe positiver Elektroden von verschiedenartigen Metallen und verschiedene Elektrolyte untersucht, ohne über die Resultate der im ersten Theil dieses Buches enthaltenen früheren Untersuchungen hinausgekommen zu sein. Es erweisen sich ihm Blei als am geeignetsten zur Oxydation, Verbindungen von Blei, Antimon und Palladium als am dauerhaftesten.

122. Schon früher war d'Arsonval[3]) auf die analoge Verwendung des Zinks gekommen. Er überlegt sich, dass in einem Planté'schen Element dadurch ein grosser Verlust an Kraft eintreten muss, dass der Wasserstoff zum grössten Theil entweicht, ohne dass er Nutzen geliefert hat. Er will deswegen an

[1]) D. R.-P. Nr. 34456.
[2]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 144.
[3]) Compt. rend. Bd. 90, 1880, p. 166.

die Stelle dieses „métal gazeux“ ein „métal solide“ setzen und wählt dazu Zink. Gleichzeitig soll die Oberfläche der positiven Platte erheblich vergrössert werden, um eine schnellere und vollständigere Bildung des Superoxyds zu ermöglichen. Zu dem Zwecke stellt d'Arsonval seinen Akkumulator aus zwei verschiedenen Platten her. Die positive Elektrode besteht aus einer Kohlenplatte, welche mit feinem, granulirtem Blei rings bedeckt ist, die negative aus einer Zinkplatte, welche in der Regel gut amalgamirt ist, um die Platte widerstandsfähiger gegen die Säure zu machen. Das Elektrolyt ist nicht schlechthin verdünnte Schwefelsäure, sondern eine koncentrirte Zinksulfatlösung. Der Ladestrom zersetzt das Zinkvitriol, das Zink geht an die amalgamirte Zinkplatte, der Sauerstoff an die Kohlenplatte und erzeugt hier das gewünschte Superoxyd. Bei der Entladung wird das niedergeschlagene Zink wieder in dem Elektrolyt gelöst und es geht so kein Zersetzungsprodukt verloren. Es kann auch statt der Zinkplatte eine Quecksilberschicht als negative Elektrode verwendet werden, dann bildet sich beim Laden Zinkamalgam.

Zwei Flüssigkeiten wendet Lunel[4]) an. Zink oder Kohle in Zinkchloridlösung wird durch eine poröse Scheidewand (aus Kohlenpulver, Thon und phosphorsaurer Aluminiumlösung) getrennt von der Anode, die aus Kohle besteht und sich in einer Jodlösung in Salpetersäure befindet. Beim Laden bildet sich auf der Anode Jodchlorid, auf der Kathode wird Zink niedergeschlagen. Bei der Entladung regenerirt sich das Elektrolyt beiderseits.

Schon 1881 wandte Laurie als Elektroden Kohle und Zinkplatten in einer Jodzinklösung, oder Kupferplatten durch Pergamentpapier getrennt in Zinkchlorür an.

Ganz ähnlich wie der von d'Arsonval ist auch der Akkumulator Dr. Boettcher's[5]). Die positive Platte wird aus vielfach gefaltener Bleifolie, die mit einem Brei aus Bleioxyd und Zinkvitriollösung überstrichen ist, hergestellt, während für die negative Elektrode reines Zinkblech benutzt wird. Das Elektrolyt ist auch hier Zinkvitriollösung und der Ladungsstrom erzeugt an der positiven Elektrode die Bildung von Superoxyd, an der negativen die Ablagerung von Zink. Beim Entladen wird dieses letz-

[4]) Franz. Patent Nr. 180843.
[5]) D. R.-P. Nr. 21174, Nr. 23916 u. Nr. 32821.

tere wieder reducirt zu Zinkvitriol und die Beisuperoxydschicht wird wie bei den übrigen Akkumulatoren zu metallischem, fein zertheiltem Blei reducirt. Als elektromotorische Kraft einer solchen Zelle ergiebt sich der hohe Mittelwerth von 2,2 Volt.

Nach dem letzten Zusatzpatente wird die positive Platte, statt aus Blei und Bleioxyd, aus kompaktem Mangansuperoxyd hergestellt, welches durch elektrolytische Zerlegung der wässerigen Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls erhalten wird. Das Element kann auch als primäres gebraucht werden, ja nach Aron's Meinung kann es nur als primäres gebraucht werden, da man das Zink aus der sauer gewordenen Lösung nicht ausscheiden kann, indem es sich in statu nascendi immer wieder auflöst.

In einem neueren Patente[6]) baut Dr. Boettcher ein Sekundärelement aus Kupfer und Zink in der Weise auf, dass durch Erhitzung pulverförmigen Kupferoxyds mit reducirenden, kohlenstoffhaltigen Substanzen poröses Kupfer in festen Platten erzeugt wird. Diese Platten werden an das aus Eisenblech gebildete Gefäss fest verlöthet und bilden die positive Platte. Die negative Platte bildet ein Zinkblech, welches am Boden des Gefässes von diesem durch einen Guttaperchaüberzug getrennt in horizontaler Lage durch einen Zuführungsdraht gehalten wird. Die Lösung besteht aus einer 50procentigen Kalihydratlösung, die mit Zink gesättigt ist. Kupferplatte und Zinkplatte sind durch eine Pergamentschicht getrennt. Beim Laden nimmt das Kupfer Sauerstoff auf, und Zink wird auf der oberen Zinkfläche niedergeschlagen. Beim Entladen wird das Zink wieder gelöst. Dabei wird nach einiger Zeit die Zinkelektrode gehoben, damit dieselbe in weniger dichte Lösung tauche. Da die mit Zink gesättigte Lösung schwerer ist, wird nämlich am Boden des Gefässes stets die gesättigte Lösung sein, und in den höheren Schichten wird die Kalihydratlösung einen geringeren Procentsatz Zink enthalten. Die Spannung des Elementes wird zu 1,1 Volt angegeben, der innere Widerstand zu 0,5 Ω. Der Wirkungsgrad in Spannung soll 50—60 Proc. betragen, in Ampèrestunden 100 Proc.

Aus dem primären Leclanché-Element ist der Akkumulator von Blank & Co. zu Marly[7]) entstanden, welcher von Reynier

---

[6]) D. R.-P. 57188.

[7]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 101.

beschrieben und geprüft ist[8]). Der Akkumulator ist dem Leclanché-Element nachgebildet und hatte auch den Zweck, dieses in der Telegraphie zu ersetzen, er ist wie jenes in vierkantigen Glaszellen mit oben cylindrischem Halse angeordnet und hat wie jenes amalgamirten Zinkstab und Thonzelle. Letztere ist aber nicht mit Braunstein und Kohle gefüllt, sondern enthällt eine dreifach in der Längsrichtung gefaltete und von zahlreichen Querspalten durchbrochene Bleiplatte, die, zu einer Spirale zusammengerollt in der Thonzelle steht und oben durch einen Kupferstreifen zusammengehalten wird. Der noch freie Raum der Thonzelle wird mit doppeltschwefelsaurem Kali gefüllt. Als Flüssigkeit wird reines Wasser angewendet und keine Schwefelsäure. Letztere greift den Zinkstab dauernd an, auch bei ungeschlossenem Element und erzeugt dadurch Zinksulfat, während das Wasser das Bisulfat des Kali langsam auflöst und durch die Thonzelle hindurch zum Zinkstab leitet. Die wirksame Bleioberfläche ist ca. 16 dm im Quadrat, dadurch ist der Widerstand des Elementes sehr verringert. Beim Laden bildet sich an der Bleiplatte Superoxyd, während Zink, wenn etwa schon bei der früheren Entladung Zink zu Zinksulfat aufgelöst war, wieder niedergeschlagen wird. Man soll die Elemente 6 Monate lang bei geringer Stromentnahme benutzen können ohne neue Ladung. Die von Reynier gefundenen Werthe für den Akkumulator sind folgende im Vergleich zu einem analogen Leclanché-Element:

	Blanc	Leclanché
Elektromotorische Kraft in Volt a) zu Anfang	2,37	1,48
b) während der Entladung	2,2	1,2
Widerstand in Ohm.	0,4	1,1
Kapacität in Coulomb (elektrochemische)	54000	52000
normale Stromstärke des Entladungsstromes.	1	0,08
normale Stromstärke des Ladungsstromes	0,3	—
Arbeit in Volt-Ampère.	2,2	0,10
Länge und Breite in Meter	0,095	0,095
Gesammthöhe in Meter	0,195	0,195
Gesammtgewicht in Kilogramm	2,300	2,000

Als Nutzeffekt, d. h. Quotient der entnommenen elektrischen Energie durch die eingeladene ergiebt sich 0,488, also sehr wenig. Ist das Element entladen, so kann man dasselbe so lange wieder laden, als noch Kali-Bisulfat und Zink vorhanden sind.

---

[8]) Elektr. Zeitschrift 1885, p. 171.

Rechnet man 3 Monate Entladungsdauer, so würde sich eine Lebensdauer von 25 Jahren ergeben, da für 100 Ladungen die Bleielektrode ausreichen soll. Ganz so lange wird die Dauerhaftigkeit nun wohl nicht reichen, es mag das der günstigste aller möglichen Fälle sein.

123. Ein dem vorigen ähnlicher Akkumulator in Bezug auf den chemischen Vorgang ist der Sutton's[9]), während die Anordnung und Gestalt der des Planté'schen Elementes gleicht. Als positive Platte führt dieser Akkumulator eine amalgamirte Bleiplatte, als negative eine Platte aus solchem Metall, dessen Oxyd in der Flüssigkeit löslich ist. Thatsächlich wendet Sutton hierfür Kupfer an, dann ist das Elektrolyt Kupfervitriol. Neben der Planté'schen Form hat Sutton auch die, dass die Bleiplatten an einen Holzdeckel befestigt, in ein mit Kupfervitriol gefülltes Kupfergefäss hineinhängen. Beim Laden entsteht an der positiven Platte Bleisuperoxyd, an der negativen metallisches Kupfer. Beim Entladen wird das Superoxyd zu metallischem Blei reducirt, das Kupfer oxydirt und dann in der Flüssigkeit wieder zu Kupfervitriol, so dass man an der Färbung der Flüssigkeit den Grad der Ladung und Entladung leicht erkennen kann. Als ein Uebelstand muss hervorgehoben werden, dass leicht das niedergeschlagene Kupfer schwammig ausscheidet, und dann an der Kupferplatte nicht haftet, sondern abfällt. Die Amalgamirung der Bleiplatten dient nicht etwa zum Schutz derselben, sondern zur Beförderung der Superoxydbildung. Die nascirende Schwefelsäure wirkt nämlich auf amalgamirtes Blei stärker, als auf reines Blei, indem sich zuerst Quecksilberoxyd bildet, welches vom Blei zu schwefelsaurem Blei zersetzt wird, dadurch wird das Quecksilber frei und es wiederholt sich derselbe Vorgang.

Eine ganze Serie von Akkumulatoren empfiehlt J. Rousse[10]), indem er als Bedingung für einen Akkumulator voraussetzt, dass die positive Platte Sauerstoff absorbirt und sich dabei peroxydirt, die negative dagegen Wasserstoff aus der Lösung aufnimmt. Diesen Bedingungen genügen nach ihm folgende Zusammenstellungen:

1) Die negative Platte ist Palladium, welches während der Elektrolyse mehr als das 900fache seines Volumens an Wasserstoff

---

[9]) Elektr. Zeitschrift 1882, p. 121.

[10]) Compt. rend. Bd. 93, 1881, p. 545.

absorbirt, als positive Platte dient eine Bleiplatte, die Flüssigkeit ist 10procentige Schwefelsäure.

2) Die negative Platte ist dünnes Eisenblech, welches mehr als das 200fache seines Volumens an Wasserstoff absorbirt, wenn es in schwefelsaurer Ammoniaklösung steht (sulfate d'ammoniaque). Die positive Platte ist entweder reines Blei, oder eine Bleiplatte mit einer Hülle von Bleiglätte oder reinem Oxyd oder feinem Bleiweiss oder einer Hülle aus allen diesen Substanzen gemischt. Die Flüssigkeit ist 50procentige schwefelsaure Ammoniaklösung.

3) Die negative Platte ist Eisen, die positive Elektrode ein Cylinder aus Manganeisen (ferromanganèse) in einer 40procentigen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak.

Flick[11]) verwendet als positive Platte eine solche aus Bleisuperoxyd; statt der negativen Bleiplatte nimmt er Zinkbleiamalgam, als Elektrolyt Schwefelsäure mit einem eventuellen Zusatz von Quecksilber- und Zinksulfatlösung.

Clark[12]) hat als positive Elektrode Bleisuperoxydblöcke, welche von Bleistreifen durchzogen sind; negative Platte ist Blei, Kupfer oder Kohle; Elektrolyt ist Schwefelsäure mit Zinn- oder Cadmiumsulfatlösung.

Peyrusson[13]) wählt als positive Elektrode Blei, als negative Zinn, als Elektrolyt Schwefelsäure mit Zinn- oder Cadmiumsulfatlösung.

Analog ist der Tamine-Akkumulator, die Elektroden sind Zink und Blei, das Elektrolyt ist gemischt aus koncentrirter Zinksulfatlösung 1000 Theile, 10procentige Schwefelsäure 500 Theile, Ammoniumsulfat 50 Theile und Quecksilbersulfat 50 Theile. Die Konstruktion der Platten ist wie bei Planté.

Kurz erwähnen wollen wir noch folgende Akkumulatoren: Der Lalande's besteht aus Eisen (Eisenoxydul) und Kupfer (Kupferoxydul) in Kalilauge, oder auch aus Zinn-, Blei- oder Zinkkaliumoxyd mit Kupfer in Kalilauge. Muirhead wendet essigsaures Blei und salpetersaures Blei in verdünnter Essigsäure an. Anderson benutzt ammoniakalische Zinklösung und Chrom-

---

[11]) Unit. Stat. Patent Nr. 370134; vergl. D. R.-P. Nr. 41838 für Meserole in New-York.

[12]) Engl. Patent 1886, Nr. 8226.

[13]) U. St. P. Nr. 368608.

chlorid. Justus, Entz und Philipps benutzen ein Geflecht aus Kupferdrähten, in welches ein Teig von Kupferoxyd eingeschmiert wird und durch ein baumwollenes Gewebe vor dem Herausfallen geschützt wird. Beim Entladen reducirt der Wasserstoff das Oxyd zu Kupfer, welches beim Laden wieder oxydirt wird. — Der Standart-Akkumulator der Firma Shippey Brs. hat horizontale Platten aus Bleilegirung, die durch Porzellanscheiben getrennt sind. — French Saint-George bringt Kohlen- oder Metallplatten, durch eine poröse Scheidewand getrennt, in einen Brei von chromsaurem Blei oder einem andern leicht oxydirbaren Salz. — Starr presst aus Bleioxyd und Gyps in inniger Mischung Platten, trocknet dieselben und überzieht sie galvanisch mit Blei oder Kupfer. — Blanchard löthet Bleiblätter concentrisch an eine Axe und füllt die Zwischenräume mit granulirtem Oxyd oder Superoxyd. — Beeman, Taylor und King machen aus isolirenden Streifen Platten, die mit einer Bleilegirung resp. Bleisalzen überzogen werden. — Fierort stellt die negative Elektrode aus porösem Kupferpulver her, welches elektrolytisch gewonnen wird und unter einem Druck bis zu 1000 kg per qcm zu Platten gepresst wird. Pergamenthüllen trennen dieselben von den positiven Eisendrahtnetzen. Als Elektrolyt verwendet er Natronlauge mit Zinkoxyd gesättigt.

124. Eine Zusammensetzung speciell für die positive Platte von primären Elementen in Verbindung mit Zink oder für positive von Akkumulatoren, welche mit irgend welcher negativen Platte verbunden werden kann zu einem Akkumulator, finden wir in der sogenannten Lithanode Fitz-Gerald's, welche derselbe auf dem Meeting der British Association in Birmingham im September 1886 demonstrirte[14]). Die Lithanode ist Bleisuperoxyd in dichter, gut leitender Form ohne inaktiven Träger. Es wird bereitet aus einem Brei aus Bleioxyd und schwefelsaurem Ammoniak. Unter Ammoniakentwickelung bildet sich langsam schwefelsaures Blei, welches durch Hypochloride oder besser durch Elektrolyte in homogenes Bleiperoxyd übergeführt wird. Letzterer Prozess dauert für gewöhnlich mehrere Stunden, es ist Fitz-Gerald gelungen, denselben zu beschleunigen. Da kein Bleikern vorhanden ist, können auch keine lokalen elektromotorischen Kräfte innerhalb der Platte, wovon weiter unten die

[14]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 431; 1887, p. 179 u. 410.

Rede sein wird, auftreten, und daher ist die Platte beständiger; sie soll gut leiten und ist erheblich leichter als gewöhnliche Akkumulatorenplatten. Das specifische Gewicht der Lithanode ist 7,5 bis 7,9. Die Herstellung der Platten und das Formiren der Elemente geschieht jetzt so, dass die in Metallformen gebettete Masse unter starkem hydraulischen Druck zu Platten gepresst wird, dann langsam getrocknet wird, um darauf in einer Magnesiumsulfatlösung durch einen recht schwachen Strom in circa zwei Tagen formirt zu werden. Hierauf findet eine erneute schnelle Trocknung statt und die Platten sind fertig. Zur Stromzuleitung werden jetzt statt der früheren Platinstücke vergoldete Bleistreifen angewendet. Es werden diese Akkumulatoren von der Union Comp. fabricirt, und giebt die Fabrik die Kapazität einer solchen Batterie für 1 kg Blei zu 14671 kgm oder 39,16 Wattstunden an bei einem Gewicht von 31,5 kg für 1 HP. Der Rahmen der Platten wird aus Zelluloid hergestellt.

Die Lithanode wurde von Fitz-Gerald und Hough in Verbindung mit Blei im Jahre 1889 zu folgenden Plattenkonstruktionen empfohlen[15]): A) Nachdem man die Bleiplatte auf elektrolytischem Wege mit einer Superoxydschicht überzogen hat, presst man mit hydraulischem Druck eine Hülle von Lithanode darum. Nachdem diese Schicht erhärtet ist, bestreicht man sie mit einer völlig peroxydirten Schicht Lithanode und formirt die Platte dann als Anode in einem Bade von schwefelsaurer Magnesia. Man kann noch eine zweite Schicht Lithanode auftragen, indem man die Platte nochmals demselben Process unterwirft. — B) Man mischt elektrolytisch gewonnenes Superoxyd mit 85—90 % Lithanode, welche nicht von Ammoniak befreit ist, und verfährt sonst wie unter A. — C) Der Bleiträger ist eingeschlossen zwischen zwei völlig peroxydirte Lithanodeplatten, der Zwischenraum wird mit der Mischung B, die mit Wasser angefeuchtet ist, völlig ausgefüllt, und dann wird wie bei A formirt.

125. Um hohe Oxydationsfähigkeit der Platten zu erzielen, wendet Heyl[16]) eine Legirung aus Chromblei oder Wolframblei an. Diese Legirung wird so hergestellt, dass ein Schmelztiegel abwechselnd gefüllt wird mit einer Mischung von pulverisirter, mit Theer gefeuchteter Kohle und einem Chromat resp.

[15]) La Lum électr. 1890, Nr. 52.
[16]) D. R.-P. Nr. 49209.

Woframat, über diese wird eine Schicht geschmolzenes Blei geschüttet, und wieder eine Schicht der Mischung darüber gepackt und so fort. Erhitzt man den Tiegel nun bis zur Weissgluth, so verbindet sich das flüssige Blei mit dem von der Kohle reducirten Chrom resp. Wolfram.

Poröse und doch widerstandsfähige Platten will Langhans[17]) auf folgende Weise herstellen. Die Elektrodensubstanz wird in einer durch flüchtigen Kohlenwasserstoff, Schwefelkohlenstoff oder dergleichen gewonnenen Lösung von Kautschuk, Guttapercha oder Paraffin durch Zerreiben fein zertheilt. Nachdem die Platten geformt sind, lässt man die Lösemittel verdunsten.

Um das Ansaugen des Elektrolyts durch die Platte zu erhöhen, setzt Müthel[18]) reinen oder platinirten Asbest der aktiven Masse zu. Wir bezweifeln den Erfolg.

Die Wirkung des Elektrolyts zu erhöhen ist das Bestreben Courmont's[19]), indem er die Lösung eines salpetersauren Alkalis anwendet, z. B. 10 Liter Wasser, 2 Liter Schwefelsäure und 500 gr salpetersaures Natron.

Die Gaspolarisation beabsichtigt Pieper[20]) zu verwerthen, welcher die Kapacität dadurch erhöhen will, dass er dem Elektrolyt unter Druck die Zersetzungsgase einpumpt. Ein Entweichen dieser Gase wird durch Druck vermieden, sodass entweder die Gase in der Flüssigkeit oder in den Poren der Kohlen-Elektroden festgehalten werden. — Ebenfalls poröse graphitartige Kohle wendet Lauber[21]) als Elektroden an in Natron oder Kalilauge oder in koncentrirter Phosphorsäure oder in einer Lösung von Lithiumhydroxyd oder von Orthonitroanilin etc.

Marx will die elektrische Energie im Elektrolyten selbst aufspeichern[22]), indem er Eisen oder Eisensalze in Säuren durch den Strom zersetzt, die so erhaltene Flüssigkeit nennt er Elektrolin, und diese soll mit zwei Elektroden, Kohle und Eisen, vorzügliche Elemente abgeben. Sehr ähnlich ist das von Roberts beschriebene Element mit Kohle und Eisenplatte in Eisenchloridlösung. Die Platten sind durch Vulkanfiber getrennt[23]).

---

[17]) D. R.-P. Nr. 45136.
[18]) D. R.-P. Nr. 46090.
[19]) D. R.-P. Nr. 46241.
[20]) D. R.-P. Nr. 46603.
[21]) D. R.-P. Nr. 45162.
[22]) D. R.-P. Nr. 55193.
[23]) Elektr. Zeitschrift 1892, p. 40.

Hollingshead[24]) verwendet Braunstein und Gusseisen als Elektroden in einer Lösung von doppeltchromsaurem oder übermangansaurem Kali resp. Cyankalium. Beim Laden wird der Braunstein reducirt und die Lösung wird basisch, dann entsteht der sekundäre Strom durch die Einwirkung des Eisenoxydes, welches sich auf der Eisenplatte niedergeschlagen hat. Dass diese Eisenoxyde aber beim Durchgange des Stromes magnetisch würden, wie der Erfinder behauptet, erscheint nicht recht plausibel.

Noch erwähnen wir den „Atlas"-Akkumulator, der in neuester Zeit in England aufgetaucht ist, dessen Platten horizontal liegen und unter einander zu einem festen Block verbunden sind; die aktive Masse soll sehr porös sein und daher die Kapacität eine grosse.

126. Zum Schluss sei es gestattet, noch auf die Idee hinzuweisen, die Thermoströme als sekundäre Ströme zu benutzen, wie sie sich in dem Patent der Aktiengesellschaft „Helios"[25]) findet, obgleich das Verfahren nichts mit dem gewöhnlich bei Akkumulatoren angewandten chemischen Wirkungen gemein hat. - Es wird eine Thermosäule mit nicht leitender Hülle umgeben, welche auch die Wärmestrahlung verhindert. Diese Hülle ist an einzelnen Stellen leicht abnehmbar. Das Thermoelement wird durch einen Strom erhitzt (Wechselstrom) und durch die Hülle auf der hohen Temperatur erhalten. Soll nun Strom erzeugt werden, so wird an einzelnen Stellen die Hülle abgenommen, und hier durch den kalten Luftstrom eine kräftige Abkühlung erzielt. Dadurch entsteht ein Thermostrom, der so lange anhält, bis der ganze Apparat sich gleichmässig abgekühlt hat. — Ob damit ein nennenswerther Nutzeffekt erzielt werden kann, ist zur Zeit wohl noch zu bezweifeln. Von Waltenhofen[26]) macht darauf aufmerksam, dass die von ihm schon vor vielen Jahren beobachtete Erzeugung des sekundären Stromes durch das Peltier'sche Phänomen auch bei diesem Verfahren fördernd oder hemmend wirken wird, je nach der Richtung und Stärke des Ladestromes.

127. Ich lasse ein Verzeichniss von Patenten folgen, welche sich auf Akkumulatoren beziehen. Es liegen der Tabelle lediglich die deutschen Reichspatente zu Grunde, da es mir nicht

---

[24]) D. R.-P. Nr. 54740.
[25]) D. R.-P. Nr. 51650.
[26]) Vgl. Elektr. Zeitschrift 1890, p. 555.

möglich war, von den übrigen Staaten annähernd zuverlässige und vollständige Angaben zu erhalten, doch wird ja in den meisten Fällen ein ausländisches Patent auch im deutschen Reiche angemeldet sein. Wenn auch das Verzeichniss nicht auf absolute Vollständigkeit Anspruch machen kann, so glaube ich doch, wird wenig hinzuzufügen bleiben. Die Tabelle enthält in Kolumne 1 die Patentnummer, 2 das Datum, von wann es läuft, 3 den Namen des Patenterhalters, 4 den dermaligen Wohnort desselben, 5 Bemerkungen über Dauer, Uebertragung und besondere Eigenthümlichkeiten des Patents. Wo in letzterer Rubrik nichts vermerkt ist, bezieht sich das Patent auf Herstellung des Akkumulators als Ganzes oder der Elektroden desselben.

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
4929	8. März 1878	Muirhead	Westminster	ist nichts als ein Condensator
6123	7. Mai 1878	Jablochkoff	Paris	erloschen
14043	30. Okt. 1879	Tommasi	„	„
16319	27. Apr. 1881	Société générale d'Electricité (Jablochkoff)	„	„
18738	17. Juli „	Société univers. d'Electricité (Tommasi)	„	„
19026	8. Febr. „	Camille Alfons Faure	„	
19928	9. Dec. „	Volkmar	„	„
20523	1. März 1882	Swan	London	übertragen auf die El. Pow. St. Comp.
20637	24. Mai „	Fournier	Paris	Polplatten aus Metalloxyden, erloschen
20833	24. Juni „	Müller	Kohlscheid bei Aachen	erloschen
21168	11. Sept. 1881	de Kabath	Paris	„
21174	1. Jan. 1882	Boettcher	Leipzig	„
21304	21. Juni „	Cohné	London	„
21376	5. Juli „	Grout, Jones und Sennet	„	„
21454	21. Juni „	Schulze	Strassburg	„
21689	17. Febr. „	de Kabath	Paris	„
21690	11. März „			
21957	22. Juni „	Aron	Berlin	Metallodium, erloschen
22198	4. Juli „	Pitkin	Clerkenwell (England)	erloschen
22263	25. April „	Somzée	Brüssel	„

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeitsanfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
22781	31. Jan. 1882	Somzée	Brüssel	
22816	3. Juni „	Crompton, Fitz-Gerald, Biggs und Beaumont	London	
23086	29. Okt. „	Lorrain	Westminster	erloschen
23731	17. Sept. „	A. Caron	Paris	„
23817	7. Okt. „	A. Tribe	Denbigh Road	
23916	12. Jan. 1883	Boettcher (cf. 21174)	Leipzig	„
24451	25. Juli 1882	Haddan	London	„
24460	31. Dec. „	Watt	Liverpool	„
24466	17. Febr. 1883	de Kabath	Paris	Zugbeleuchtung
24582	25. Juli 1882	Haddan	London	
25155	19. Juli „	Sarney und Alprovidge (cf. 19026)	„	erloschen
25374	4. Aug. „	Liardet, Domithorne	Brockley, Lond.	„
25409	15. Juni 1883	Gümpel	London	„
25774	8. März „	Barnet	„	„
25902	23. Jan. „	Beemann, Taylor u. King	„	
26205	5. Juni „	Tomkins	New-York	„
26453	30. Aug. „	Tamine	Mons	„
26583	5. Sept. „	Fitz-Gerald	Brixton	„
26584	16. Sept. „	Monnier	Genf	„
26819	24. Okt. „	Zenger	Prag	„
27037	17. Juli „	Sellon	London	
27203	22. Juli „	Somzée	Brüssel	„
27206	9. Okt. „	Brush	Cleveland	„
27675	17. Aug. „	L. Epstein	London	
27871	7. Nov. „	Williams u. Howell	Llanelly	
27888	17. Juli „	Sellon (cf. 24451)	London	„
28156	8. März „	Barnett	„	„
28306	23. Sept. „	Basset	Paris	„
28742	14. Okt. „	Philippart	„	„
28759	16. Nov. „	Somzée	Brüssel	
28868	29. Febr. 1884	Kalischer	Berlin	„
29845	18. Sept. 1883	Hochhausen (cf. 27037)	New-York	Schaltvorrichtung erloschen
29924	1. Mai 1884	Epstein	London	üb. auf Siemens u. Halske
30029	19. Dec. 1883	Basset	Paris	erloschen
30041	12. Mai 1884	Electriciteits Maatschappy (System de Khotinsky)	Rotterdam	
30052	9. April „	Pfeifer	Antwerpen	„
30216	12. Sept. 1883	Fitz-Gerald u. Jones	Brixton und London	„
30728	4. Juni 1884	Barrier, Tourvieille u. Legay	Devallois, Seine	„
32221	23. Dec. „	Kalischer (cf. 28868)	Berlin	„
32821	4. Febr. 1885	Boettcher	Leipzig	„

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
32987	5. Okt. 1884	Jones	Leeds, York (England)	erloschen
34092	1. Febr. 1885	The primary Battery Comp. Lim.	London	„
34095	12. März „	Sellon	„	
34103	6. Mai „	Schönemann	München	„
34173	29. Juni 1884	Montaud	Paris	kombinirt primär und sekundär
34454	25. Febr. 1885	Bradley	Yonkers U. St. of A.	erloschen
34456	4. März „	Benjamin	New-York	„
35194	17. Okt. „	Elieson	Leytonstone	„
35396	18. Juli „	Electricit. Maatsch. (de Khotinsky)	Rotterdam	
36401	31. Jan. 1886	Gardner	Brookline, Mass.	„
36907	15. Nov. 1885	The Prim. Battery Comp. Lim.	London	„
37012	8. Nov. „	Farbaky u. Schenek	Schemnitz, Ungarn	
37739	26. Jan. 1886	Electricit. Maatsch. (de Khotinsky)	Rotterdam	(cf. 30041)
37829	8. April „	C. v. Neumann	Riva am Gardasee	erloschen
38306	29. April „	Electricit. Maatsch. (de Khotinsky)	Rotterdam	
38383	11. Dec. 1885	Dun	Frankfurt a. M.	„
38657	1. Jan. 1886	The Prim. Battery Comp. Lim.	London	(cf. 36907) erloschen
38908	5. Mai „	Bailly	Paris	„
39136	7. Jan. „	Reckenzaun	London	„
39318	10. Sept. „	Farbaky u. Schenek	Schemnitz, Ungarn	
39391	6. April „	The Prim. Battery Comp. Lim.	London	
40039	10. Juli „	Sass u. Friedrich	Berlin	„
40628	26. Aug. „	Häfner u. Langhans	„	„
40771	8. Febr. 1887	Menges	Haag	
41838	22. März „	Meserole	New-York	
41995	15. März „	Desmazures	Paris	
42146	12. Juni „	Upward u. Pridham	London	„
42562	10. Mai „	Ludlow	Cleveland	„
42615	2. Juni „	Huber	Hamburg	Umschalter erloschen
43365	7. Aug. „	Elieson	Leytonstone, Engl.	„
43366	20. Aug. „	Menges (cf. 40771)	Haag	
44461	20. Nov. „	Huber	Hamburg	
45132	27. Aug. 1887	J. S. Sellon	Kent	
45136	17. Jan. 1888	R. Langhans	Berlin	„

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeitsanfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
45162	10. Aug. 1887	A. Lauber	Birsfelden bei Basel	erloschen
45992	20. März 1888	Ch. D. P. Gibson	New-York	
46090	5. April „	M. Müthel	Berlin	„
46241	29. März „	Fr. Courmont	Paris	„
46242	1. April „	El. Pow. St. Com.	London	seitliche Aufhängung der + Platten
46603	23. Febr. „	H. Pieper	Lüttich	
47163	29. Aug. „	van Gestel	New-York	erloschen
47972	8. Jan. 1889	Eckelt	Berlin	
48462	1. Mai 1888	H. Edmunds	London	Sicherheitsschalter
49209	17. Febr. 1889	G. E. Heyl	Charlottenburg	
49356	1. Febr. „	G. Philippart	Paris	
49423	4. Okt. 1888	A. Zierfuss	Leipzig	gallertartiges Elektrolyt
49613	16. Juni „	v. Orth u. Mehner	Berlin	auffrischbare Elemente
49635	4. Dec. „	Cuthbert Currie	Philadelphia	Ladungsanzeiger
49636	21. Dec. „	Pollak	Sanok (Oesterr.)	Walzwerk f. Bleielektroden
50056	9. Mai „	H. Edmunds	London	Schaltungsweise
50270	4. Jan. 1889	Clas u. Weyde	Kaschau	
50664	14. Juni „	G. E. Heyl	Charlottenburg	
50828	22. Sept. 1888	F. King	Fulham (Engl.)	Schaltung
50854	23. Aug. 1889	E. Reynier	Paris	
51031	25. Nov. 1888	E. Correns	Berlin	
51411	10. Apr. 1889	W. Main	Brooklyn	
51650	28. Juli „	Helios, Akt.-Ges.	Köln	thermoelektrische Sammler
52302	17. April „	C. Currie	Philadelphia	Ausschalter
52840	10. April „	W. Main	Brooklyn	
52853	13. Febr. „	E Correns	Berlin	
52880	19. Juli „	G. Hagen	Köln	
52884	3. Sept. „	C. Currie	Philadelphia	automat. Laden
53199	26. März „	C. Currie	„	Schaltung
53258	10. April „	W. Main	Brooklyn	
53537	16. Nov. „	A. Föppl	Leipzig	Anschluss an Wechselstromleitung
53648	9. Okt. „	W. F. Smith	Philadelphia	Schaltung
53870	29. Juni „	J. Trumpy	Hagen	„
54064	7. Jan. 1890	P. H. Alexander	New-York	„
54241	2. Okt. 1889	C. Currie	Philadelphia	negative Platten
54251	24. April 1890	Maschinenfabrik Oerlikon	Oerlikon bei Zürich	Zusatz zu Nr. 49423.
54440	6. Juli 1889	A. Müller	Hagen	Schaltung
54740	25. Febr. 1890	W. Hollingshead S. H. Carney	Brouxville New-York	

Nr. des Patents	Datum des Gültigkeits-anfangs	Patentinhaber	Wohnort	Bemerkungen
55193	19. Mai 1889	Fr. Marx	Berlin	
55712	28. Febr. 1890	Krieger	Königsberg	Schaltung
55782	9. Juli „	C. Currie	Philadelphia	Strassenbahn
56145	4. Febr. „	P. Grebel	Berlin	Schaltung
56171	25. Febr. „	Ch. J. Hartmann	Summit (New Jersey)	
56413	2. Juli „	D. Tommasi Ch. Theryc	Paris Marseille	
56504	30. März „	Allg. Elektricitäts-Gesellschaft	Berlin	„
56525	19. März „	M. M. Rotten	„	„
56827	15. Okt. „	C. Currie	Philadelphia	Gefässe
56909	17. Sept. 1889	Schuckert & Co.	Nürnberg	Schaltung
57053	2. März 1890	Soc. anon. p. l. travail élect. des mét.	Paris	
57085	7. Aug. „	A. Reckenzaun	London	
57188	27. März „	E. Boettcher	Leipzig	Verfahren zum Laden
57195	25. Nov. „	G. E. Hatsch	Cambridge U. St.	
57551	4. Juni „	C. Hering	Paris	
57760	10. Mai „	J. H. Holmes	Newcastle o. T.	Zugbeleuchtung
58108	13. Dec. „	Electricit. Maatsch. Syst. d. Khotinsky	Gelnhausen	
58280	29. Okt. „	Ch. Kenedy und H. Graswith	Philadelphia	
59096	13. Nov. „	Pollak	Paris	Grubenlampe
59188	30. Nov. „	Allg. Elektricitäts-Gesellschaft	Berlin	Einschalten von Sammlern in d. Ankerstromkreis von Kraftmaschinen
59192	4. März 1891	Dedreux	München	selbständ. Ausschalter
59323	17. Mai 1890	Schuckert & Co.	Nürnberg	Zellenschalter
59615	3. Dec. 1890	Rotten	Berlin	Schaltung
59731	16. Mai 1891	Schuckert & Co.	Nürnberg	Zellenschalter
60740	25. Mai „	J. C. Leemann-Boller	Zollikon bei Zürich	
60742	25. Juni „	O. Vogel	Dresden	
61055	9. Jan. „	Dr. H. Zerener	Berlin	

III.

Wissenschaftliche Untersuchungen über die Akkumulatoren.

A. Allgemeines.

128. Es ist schon oben bemerkt, dass naturgemäss jeder Patentinhaber seinen Akkumulator für den besten hält, und dass demgemäss die Angaben der Fabriken nicht diejenige Objektivität besitzen, welche für derartige Untersuchungen beansprucht werden muss. Wir sind daher auf eine verhältnismässig kleine Anzahl Arbeiten angewiesen und benutzen Angaben von Fabrikanten nur in den Fällen, wo wissenschaftliche Untersuchungen uns überhaupt nicht zu Gebote stehen.

a) Der Chemismus.

129. Neben den eigenen Arbeiten Planté's verdienen zunächst die Untersuchungen Gladstone's und Tribe's[1]) genannt zu werden, welche sich auf den chemischen Vorgang im Akkumulator beziehen. Die Autoren knüpfen an Erscheinungen an, welche wir oben bereits (p. 6 u. 10) erwähnt haben, dass nämlich eine Zinkplatte allein nicht die Fähigkeit besitzt, Wasser zu zersetzen, dass aber, sobald sie mit schwammigem Kupfer bedeckt ist, eine Wasserzersetzung an der Platte beginnt, indem der Sauerstoff mit Zink Zinkoxyd bildet und Wasserstoff frei wird. Eine ganz analoge Zersetzung muss natürlich erfolgen, wenn eine Bleiplatte mit Bleisuperoxyd bedeckt ist, da die elektromotorische

[1]) Elektrotechn. Zeitschrift 1882, p. 332, und: Die chemische Theorie der sekundären Batterien nach Planté und Faure von Gladstone und Tribe, deutsch von Reichenbach. Wien 1884.

Kraft zwischen diesen beiden Körpern fast die dreifache von Zink-Kupfer ist. Die Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure wird hier nun die Erzeugung von Bleisulfat zur Folge haben, indem ein Theil des Superoxyds durch die Aufnahme von Schwefel zu Bleisulfat wird. Dieses ist ein sehr schlechter Leiter der Elektricität und wird daher, wenn es in einiger Dichte zwischen Metallplatte und Superoxydschicht liegt, hier die leitende Verbindung aufheben. Dass in der That diese Bildung von Sulfat stattfindet, zeigten Gladstone und Tribe sowohl an Planté'schen wie Faure'schen Platten, indem entweder die Umwandlung des dunkelbraunen Superoxyds in weisses Sulfat direkt durch die Beobachtung konstatirt wurde, oder durch Beobachtung der Abnahme der Stromstärke. Da nämlich die Umbildung des Superoxyds in Sulfat eine gleich grosse Verminderung der elektrischen Energie bedeutet, lässt sich aus letzterer die Grösse der ersteren bestimmen. Es ergiebt sich daraus, dass eine geladene Platte, in verdünnter Schwefelsäure stehend, allmählich ihre Energie durch diese „Lokalaktion" verliert, doch um so langsamer, je dichter und stärker die bereits gebildete Sulfatschicht ist. Obgleich das Sulfat ein sehr schwer lösliches Salz ist, zeigt sich doch, dass es durch elektrolytischen Wasserstoff reducirt und durch elektrolytischen Sauerstoff superoxydirt wird. Es ist also der Entladung nicht hinderlich, aber es hat besonders durch den bei seiner Bildung eintretenden Verfall der Platten eine sehr schädliche Wirkung auf den Akkumulator.

Der Vorgang des Ladens ist nach Gladstone und Tribe durch folgende Formel dargestellt:

$$Pb \mid 2\,H_2SO_4 \mid Pb = Pb \mid PbO_2 \mid 2\,SO_3 \mid 2\,H_2 \mid Pb.$$

Das Anhydrit $2\,SO_3$ würde dann mit $2\,H_2O$ wieder $2\,H_2SO_4$ bilden. Sie glauben jedoch, dass sich eventuell auch fortgesetzt Bleisulfat bilden könne, welches in einem zweiten Stadium zerlegt werde; dann würde der chemische Vorgang dargestellt sein durch:

$$Pb \mid H_2SO_4 \mid Pb = Pb \mid SO_4\,Pb \mid H_2 \mid Pb.$$

Nachdem diese Bildung beendet, folgte eine zweite:

$$Pb \mid PbSO_4 \mid H_2SO_4 \mid Pb = Pb \mid PbO_2 \mid 2\,SO_3 \mid H_2 \mid Pb,$$

wo dann wieder das Anhydrit mit $2\,H_2O$ zu $2\,H_2SO_4$ würde. Hat sich nun die positive Platte mit einer Schicht Superoxyd bedeckt, so wird dieser Chemismus aufhören, es würde daher nutzlos sein, mit der Ladung fortzufahren. Daher lässt Planté bei

seinem Verfahren die Entladungen resp. Ruhepausen eintreten und bewirkt dadurch die Bildung des schwammigen Bleies, welches wegen seiner Porosität eine tiefere Schichtenbildung zulässt. Auch bei Anwendung von Mennige findet die Bildung von Bleisulfat statt nach der Formel:

$$Pb_3O_4 + 2\,H_2SO_4 = PbO_2 + 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O.$$

Die weitere Umbildung des Sulfats in Superoxyd kann dann nach der Formel geschehen:

$$2\,PbSO_4 + 2\,H_2O + 2\,O = 2\,PbO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Damit das stattfinden könne, müssten aus der Flüssigkeit noch 2 Moleküle Wasser zersetzt werden; der dadurch frei werdende Wasserstoff würde an der negativen Platte die Mennige reduciren, allein die 4 Atome Wasserstoff reichen nicht aus, um aus dem Pb_3O_4 Blei zu bilden. Es kann daher auf der negativen Platte nur halb so viel Mennige reducirt werden, wie auf der positiven aus dem Sulfat in PbO_2 übergeführt wird. Diese Erkenntniss hat zur Konstruktion von verschiedenen starken Platten für Anode und Kathode geführt, indem man die positive doppelt so dick mit Mennige belegte wie die negative. Daraus erklärt sich auch die Bildung der verschiedenartigen Platten der El. Pow. Stor. Comp., Gladstone und Tribe haben bei Versuchen mit verschieden dick belegten positiven und negativen Platten ein durchaus günstiges Resultat erzielt, und sind diese Resultate bei den meisten neueren Akkumulatoren nutzbringend verwendet.

Während der Entladung kommt nun in Betracht, dass es sich dabei um zwei verschiedene Platten handelt; die für den Entladungsstrom positive Platte war ursprünglich die negative Elektrode; sie besteht aus metallischem Blei, welches durch Okklusion von Wasserstoff schwammig geworden; die jetzt negative Platte war bei der Ladung die positive Elektrode und ist aus Bleisuperoxyd gebildet. Aus ihren Versuchen leiten die beiden Engländer für den chemischen Vorgang bei der Entladung dieser Platten in verdünnter Schwefelsäure folgende Formel ab:

$$PbO_2 \mid H_2SO_4 \mid H_2SO_4 \mid Pb = PbO \mid H_2O \mid H_2SO_4 \mid PbSO_4,$$

so dass also zunächst auf der negativen Elektrode Bleisulfat sich bildet. Doch auch das Bleioxyd der positiven Elektrode geht durch die Anwesenheit der Schwefelsäure in Bleisulfat über nach der Formel:

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O.$$

Durch diesen Vorgang würden beide Platten mit Sulfat überzogen sein, und dementsprechend wäre das Element erschöpft. Bei einer Ruhepause wird nun durch Bildung von PbO_2 und durch die allmähliche Ueberführung in $PbSO_4$ wieder elektromotorische Kraft erweckt: die Akkumulatoren „erholen sich". Doch kann es sich dabei nur um geringfügige Mengen PbO_2 handeln. Ist dagegen bei der Entladung das Elektrolyt reines Wasser, so stellen sich Gladstone und Tribe die Sache so vor, dass

$$PbO_2 \mid H_2O \mid H_2O \mid Pb = PbO \mid H_2O \mid PbH_2O_2$$

die Reaktion darstellt. Es ist daran wohl kaum zu denken, denn das reine Wasser wird nirgend eine chemische Reaktion einleiten, trotz aller gegentheiligen Versicherungen Tommasi's[2]). Jedoch wird richtig sein, dass, wenn nicht hinreichend Schwefelsäure vorhanden ist, um $PbSO_4$ zu bilden, sich auch ein Hydrat bilden wird als sekundäres Produkt, und dies Hydrat wird die Zerstörung der Platten freilich befördern.

Wenn nun die Entladung mit dem Ueberziehen beider Platten durch Bleisulfat endet, so ensteht die Frage, wie die neue Ladung vor sich geht. Da bildet sich nach Gladstone und Tribe auf der positiven Elektrode Oxyd, auf der negativen soll das Sulfat reducirt werden. Die Oxydation ist ja nach obiger Formel leicht einzusehen und auch nicht zu bezweifeln; gegen die Reduktion hatten sich aber Lodge und W. Thomson gewendet, doch glauben jene beiden Autoren diese Einwände widerlegt zu haben. Jedenfalls zeigte sich bei ihren Experimenten, dass die Reduktion nur sehr langsam vor sich geht im Vergleich zur Oxydation an der positiven Elektrode. Es muss ferner hervorgehoben werden, dass diejenigen Akkumulatoren, welche durch Verwendung von Schwefelblei gerade die Sulfatbildung beschleunigen wollten, wenig Erfolg gehabt haben und heutzutage nirgend mehr im Gebrauch sind. In Bezug auf den Wassertoff, dessen Okklusion in den Platten schon von Sinsteden hervorgehoben, sind Gladstone und Tribe der Meinung, dass er nur reducirend wirke, aber irgend welchen Antheil an der Erzeugung des Entladungsstromes nicht habe, ausser etwa in den ersten Minuten, wo sich bei allen Akkumulatoren ein schnelles Abfallen der elektromotorischen Kraft

[2]) Siehe den Streit zwischen Tommasi und Berthelot in Compt. rend. Bd. 94, 1882: Tommasi pp. 948, 1051, 1407, 1521, 1709; Berthelot p. 1537; Bd. 95, 1882: Tommasi pp. 81, 174, 189; Berthelot pp. 8, 11.

von einem hohen Maximum auf ein lange Zeit ziemlich konstantes Maass zeigt. Diese erste überschüssige Kraft kommt jedoch von der Gaspolarisation der negativen Etektrode her.

130. Diese Anschauungen sind durch Untersuchungen Aron's[3]), welcher in Deutschland wohl zuerst sich eingehend mit dem Chemismus von Akkumulatoren beschäftigt hat, theils bestätigt und ergänzt, theils modificirt. Durch Feststellung des specifischen Gewichts der Säure während des Ladungs- und Entladungsprocesses zeigte sich, dass während der Ladung das specifische Gewicht stieg, während der Entladung fiel, und zwar waren die extremen Werthe 1,175 und 1,065. Schon hieraus geht hervor, dass bei der Entladung Schwefelsäure verbraucht wird; auch die Gewichtsbestimmung der Elektroden ergab während der Entladung eine Gewichtszunahme der Bleiplatten. Jedoch gelang es nicht auf diesem Wege nachzuweisen, dass die Gesammtmasse der verbrauchten Schwefelsäure zur Erzeugung schwefelsauren Bleies verwendet sei. Es ist jedoch dieser Auf- und Niedergang des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit so regelmässig, dass man das Ende der Ladung und Entladung sehr gut mit dem Aräometer bestimmen kann. Thatsächlich wird das Aräometer zu diesem Zwecke mit gutem Erfolg verwendet. Jedoch ist diese Verwendung nach Vorstehendem keine englische Erfindung, wie aus den Verhandlungen der Society of Telegraph Engineers gefolgert werden könnte[4]). Als Ursache jener quantitativen Ungenauigkeit giebt Aron das Eindringen der Flüssigkeit in die Platten und die langsame Ersetzung der hier zersetzten Flüssigkeit durch andere aus der freien Säure an.

131. Auf andere Weise lässt sich der gewünschte Nachweis aber erbringen, indem man den kalorischen Werth der elektromotorischen Kraft gleichsetzt dem kalorischen Werth der chemischen Arbeit im Element, was im grossen und ganzen zutreffend ist. Um die Vorgänge an der positiven und negativen Platte einzeln zu untersuchen, ersetzt Aron zunächst die negative Elektrode des Akkumulators durch eine Kupferplatte, der gegenüber steht eine positive Planté'sche. Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes ist 1,31 Daniell = 65 670 Wärmeeinheiten. Bezeichnet man mit y den kalorischen Werth des che-

[3]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 58 u. 100.
[4]) cf. Elektr. Zeitschrift 1887, p. 179.

mischen Processes an der positiven Platte, mit x den an der negativen eines Akkumulators, und beachtet, dass der kalorische Wert von Kupfer in verdünnter Schwefelsäure, wo sich Kupfervitriol bildet, nach J. Thomsen = 55960 ist, wo ist 55960 + y = 65670, also y = 9710. Nun war die elektromotorische Kraft eines Planté'schen Akkumulators, wie ihn Aron untersuchte, = 1,78 Daniell, das ist ein Wärmewerth = 89230; also x + y = 89230; x + 9710 = 89230; x = 79520. Der kalorische Wert der Bildung von Bleisulfat ist nach J. Thomsen = 73800, also nahezu derselbe. Der Unterschied ist begründet in der Verschiedenheit der Oberflächenstruktur; die Thomsen'sche Zahl gilt für festes Blei, während das Blei des Akkumulators schwammig ist. Es ist damit in der That nachgewiesen, dass sich an der negativen Platte des Akkumulators Bleisulfat bilden kann.

Auch Kohlrausch[5]) untersucht an Tudor-Zellen die Frage, ob man sich den chemischen Vorgang nach jenem einfachsten Schema denken dürfe, dass er sich darstelle für

1) die Ladung: a) an der positiven Platte:

$$Pb\,SO_4 + 2\,H_2O + SO_4 = Pb\,O_2 + 2\,H_2SO_4,$$

b) an der negativen Platte:

$$Pb\,SO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4,$$

2) die Entladung: a) an der positiven Platte:

$$Pb\,O_2 + H_2SO_4 + H_2 = Pb\,SO_4 + 2\,H_2O,$$

b) an der negativen Platte:

$$Pb + SO_4 = Pb\,SO_4.$$

Danach verschwinden bei der Ladung zwei Moloküle Wasser, und 2 Moloküle Schwefelsäure entstehen. Nun enthielt jener Akkumulator 3350 cbcm 16,32procentige Schwefelsäure, so dass auf 3125 gr Wasser 610 gr Schwefelsäure entfielen. Dann verschwinden bei der Ladung durch 50 Ampère-Stunden 33,6 gr H_2O und entstehen 183 gr H_2SO_4, so dass nach der Ladung auf 3091 gr H_2O nun 793 gr H_2SO_4 kommen, d. h. die Lösung muss nun das specifische Gewicht 1,146 haben. Nach den Versuchsergebnissen hatte dieselbe das Gewicht 1,147. Auch könnte man die Richtigkeit dieser Ansicht dadurch prüfen, dass man die

[5]) Elektr. Zeitschrift 1889, p. 327.

Volumenvergrösserung bestimmte. Die Bestimmung des specifischen Gewichts lässt zunächst jene Ansicht berechtigt erscheinen.

Gegen die Bildung des Bleisulfats bei der Entladung wendet sich Frankland[6]), welcher betont, dass das weisse Bleisulfat sehr schwer löslich und für die Platten selbst daher recht verderblich sei. Er will nun aus Pb O und Schwefelsäure ein neues Sulfat $3\ SO_3\ 5\ Pb\ O$ oder aus Mennige ($Pb_3\ O_4$) ein Sulfat $S_2\ Pb_3\ O_{10}$ hergestellt haben, und vermuthet daher eins dieser Sulfate auf den Platten. Dann wäre an der positiven Elektrode beim Laden folgender Vorgang anzunehmen:

$$Pb_5\ S_3\ O_{14} + 3\ H_2\ O + O_5 = 5\ Pb\ O_2 + 3\ H_2\ SO_4$$

und an der negativen:

$$Pb_5\ S_3\ O_{14} + 5\ H_2 = 5\ Pb + 3\ H_2\ SO_4 + 2\ H_2\ O.$$

Beim Entladen entstände das gelbe Sulfat wieder, und zwar an der positiven Platte:

$$5\ Pb\ O_2 + 3\ H_2\ SO_4 + 5\ H_2 = Pb_5\ S_3\ O_{14} + 8\ H_2\ O$$

und an der negativen:

$$5\ Pb + 3\ H_2\ SO_4 + O_5 = Pb_5\ S_3\ O_{14} + 3\ H_2\ O.$$

Ist Mennige als aktives Material vorhanden, so soll beim Laden der Vorgang sich so abspielen, dass an der positiven Platte:

$$Pb_3\ S_2\ O_{10} + 2\ O_2 + 2\ H_2\ O = 3\ Pb\ O_2 + 2\ H_2\ SO_4,$$

an der negativen:

$$Pb_3\ S_2\ O_{10} + 4\ H_2 = 3\ Pb + 2\ H_2\ SO_4 + 4\ H_2\ O$$

entsteht, während die Entladung sich in folgenden Formeln darstellt: an der positiven Platte:

$$3\ Pb\ O_2 + 2\ H_2\ SO_4 + 2\ H_2 = Pb_3\ S_2\ O_{10} + 4\ H_2\ O,$$

an der negativen:

$$3\ Pb + 2\ H_2\ SO_4 + 2\ O_2 = Pb_3\ S_2\ O_{10} + 2\ H_2\ O.$$

Abgesehen davon, dass diese letzteren Formeln keinen geschlossenen Vorgang darstellen, liegt hier die Voraussetzung zu Grunde, dass $H_2\ O$ das Elektrolyt sei. Das ist unmöglich, also wird der Vorgang nicht demgemäss stattfinden können.

Gegen die Frankland'sche Darstellung wendet sich Ayrton[7]) auf Grund seiner Versuche an Platten der E. P. St. C. Zunächst hat derselbe den Niederschlag bei einer Entladungsgrenze

[6]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 34.
[7]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 520.

von 1,6 Volt durch Robertson untersuchen lassen; demnach ergab sich, dass derselbe ausser 1,96 % metallischem Blei, Antimon und Fremdkörper enthielt 47,3 % $PbO_2 + SO_3$ 74 % $PbSO_4$,

und zwar 40,95 % comb. Blei
6,25 „ „ Sauerstoff } = 47,3 % PbO_2

und 34,63 „ „ Pb
5,36 „ „ Schwefel
10,75 „ „ Sauerstoff } = 50,74 % $PbSO_4$.

Eine Verbindung $PbO_2 + PbSO_4$ enthält:
76,33 % Blei,
5,91 „ Schwefel,
17,76 „ Sauerstoff.

Der Niederschlag enthielt:
75,58 % Blei,
5,37 „ Schwefel,
18,05 „ Sauerstoff,

so dass demnach kein Zweifel zulässig erscheint an der wirklich vorhandenen Sulfatbildung $PbSO_4$. Die Frankland'schen Verbindungen $Pb_5S_3O_{14}$ und $Pb_3S_2O_{10}$ lassen sich nach Robertson (s. Ayrton) schreiben 2 (Pb O) + 3 ($PbSO_4$) resp. PbO_2 + 2 ($PbSO_4$). Diese Zusammensetzung lässt sich jedoch nicht mit dem Ergebniss der Analyse vereinigen. Von dem Frankland'schen Sulfat $Pb_3S_2O_{10}$ haben Gladstone und Hibbert bereits nachgewiesen, dass es gar keine Verbindung ist, sondern eine Mischung aus Bleisuperoxyd und Bleisulfat, der Robertson'schen Formel entsprechend. Im Verfolg dieser Untersuchung haben Ayrton, Lamb und Smith[8]) auch während der Ladung und Entladung Proben von der Füllmasse der Platten entnommen, über deren Resultat Fig. 46 u. 47 Aufschluss geben, indem A B C D resp. A′ B′ C′ D′ die Zeitpunkte darstellen, an welchen die Probeentnahme stattfand. Den Procentgehalt an PbO_2 giebt die untere Kurve. Dabei hat sich das auch schon anderweit bekannte Verhalten der Platten in Bezug auf die Härte ergeben, dass nämlich die positive Platte, zu Beginn der Ladung am oberen Theil ganz hart, unten weich, im Verlauf der Ladung ziemlich gleichmässig weich wird, während die negative, anfänglich weich, während der Ladung hart wird, und zwar ist der Wechsel für die oberen Theile der Platte grösser als für die unteren. Bei der Entladung ist der Process umgekehrt. Doch sind solche Ver-

[8]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 66.

suche, bei denen die Füllmasse aus der Säure genommen wird, wegen der Reducirbarkeit an der Luft bedenklich.

Dass das Sulfat für die Platten wegen der schlechten Reducirbarkeit des Pb SO_4 hinderlich ist, hat Barber-Starkey[9]) veranlasst zu versuchen, die Sulfatschicht durch einen passenden Zusatz zum Elektrolyt leichter auflösbar zu machen. Er findet,

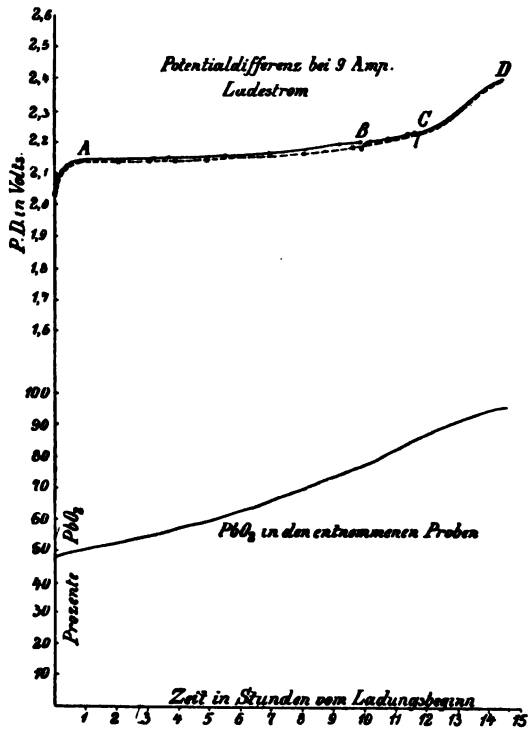


Fig. 46.

dass ein geringes Quantum Soda ausreicht, die den gewöhnlichen Ladeströmen widerstehende Sulfatschicht leicht löslich zu machen.

Der Vollständigkeit wegen sei auch der Versuche Drzewiecki's[10]) gedacht, welcher das Vorhandensein des Sulfats

[9]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 17.
[10]) Bullet. de la société intern. d'élect. 6, p. 415.

leugnet und statt dessen ein Gemenge oder eine Verbindung von schwefelsaurem Blei und dithionsaurem Blei annimmt, ohne jedoch einen Nachweis dafür zu erbringen.

132. In Bezug auf die positive Platte ist Aron anderer Ansicht wie Gladstone und Tribe. Es bildet sich freilich auch bei ihm Bleisulfat, doch kann das auf sekundäre Weise ent-

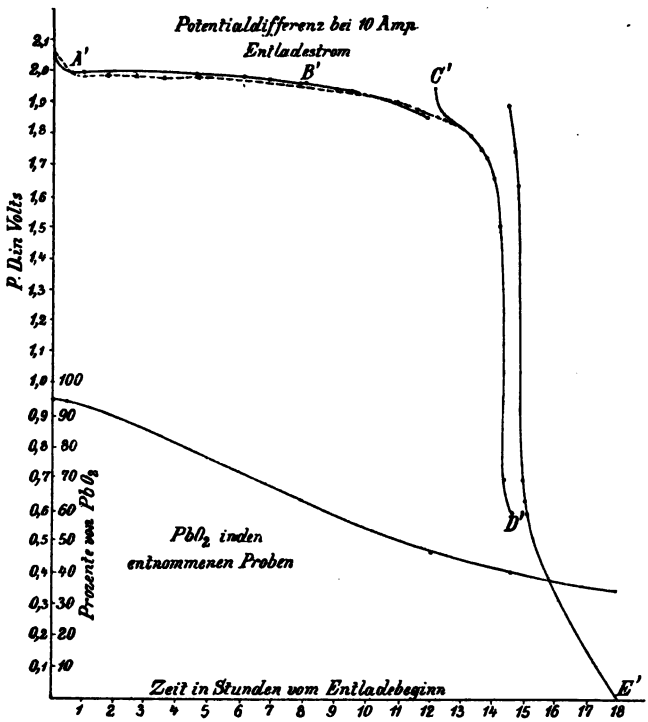


Fig. 47.

stehen, ohne dass es für den Process des Entladens von Bedeutung wäre. Dass man den Vorgang hier nicht wie bei der negativen Platte klarstellen kann, liegt in der Unkenntniss über den Wärmewerth bei der Bildung des Bleisuperoxyds. Ueberhaupt hält Aron die Existenz dieser Bleiverbindung beim Laden für nicht sicher nachgewiesen. Bleisuperoxyd sieht braun aus, die geladene positive Platte der Planté'schen Zelle aber blau-

schwarz. Ein derartiger Körper ist von Wernicke[11]) als ein Superoxydhydrat bei der Elektrolyse von alkalischen Flüssigkeiten zwischen Bleiplatten nachgewiesen. Wernicke schreibt die Formel dafür: PbO_2+H_2O; Aron schlägt vor, dieselbe $PbO+H_2O_2$ zu schreiben, also den Körper als Verbindung von Bleioxyd und Wasserstoffsuperoxyd anzusehen. Bestärkt wird er in dieser Auffassung durch die Thatsache, dass ein Element aus einer negativen Bleiplatte und einer durch Pinselanstrich mit reinem Bleisuperoxyd bedeckten Platte weder an Stärke noch Konstanz auch nur annähernd dem Akkumulator gleichkommt. Ist die Aron'sche Anschauung richtig, dann würde das Wasserstoffsuperoxyd der für Ladung und Entladung wichtigste Bestandtheil des Akkumulators sein. Es käme noch hinzu, dass beim Laden von der positiven Platte Sauerstoff aufgenommen würde, der die erhöhte elektromotorische Kraft in den ersten Minuten der Entladung bedingen soll.

Wir sind jedoch der Meinung, dass die Aron'sche Schreibweise nicht die richtige ist. Denn vor Allem ist Wasserstoffsuperoxyd überhaupt nicht ein direktes Elektrolyt[12]), sondern entsteht nur als sekundäres Produkt; es kann sich also nicht direkt durch den Strom zersetzen, und es müsste der Ladungs- und Entladungsprocess ein sehr viel komplicirterer werden, als er in den Worten Aron's: „so dass der eigentlich wirksame Körper das Wasserstoffsuperoxyd in jenem schwarzen Bleioxyd ist, welches sich in Wasser verwandelt beim Entladen und wieder zurückbildet beim Laden", ausgedrückt ist. Der eigentlich wirksame Körper muss unter allen Umständen ein Elektrolyt sein. Dagegen ist gegen Wernicke's Schreibweise, die übrigens genau das wiedergiebt, was schon Ritter gefunden hatte (siehe oben), vom Standpunkt der Theorie nichts einzuwenden. Für die Theorie der Akkumulatoren ist die Entscheidung dieser Frage von Wichtigkeit. Sie liegt wesentlich auf dem Gebiete der Chemie, und wir verkennen nicht ihre Schwierigkeit, aber es ist für die Lösung des Akkumulatorenproblems durchaus wünschenswerth, dass die Chemie diese Frage endgültig entscheiden möchte, wenn wir auch der Meinung beipflichten, dass diese blauschwarze Masse an dem

[11]) Pogg. Annal. Bd. 139, p. 132; Bd. 141, p. 109.

[12]) Ich verweise für die zahlreiche Literatur über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds auf Wiedemann's Lehre von der Elektricität Bd. IV, 2, p. 1306.

Ladungs- und Entladungsprocess nur sekundär betheiligt ist. Eine Thatsache freilich scheint uns entschieden für die Wernicke'sche Auffassung zu sprechen, nämlich, dass eine mit dieser blauschwarzen Substanz überzogene Platte an der Luft getrocknet diese Färbung sehr bald verliert und braun wird, diese braune Masse ist aber nichts Anderes als Bleisuperoxyd. Wie diese Veränderung zu denken wäre für eine Substanz $PbO + H_2O_2$, ist nicht recht klar, es müsste denn eine „Lokalaktion" erfolgen, die im gewöhnlichen Zustande nicht erfolgte. Dass aber, wie Aron zeigt, diese schwarze Masse sehr viel wirksamer ist, als die nach Faure'scher Manier hergestellte Bleisuperoxydplatte, kann nicht überraschen, da das Bleisuperoxydhydrat weich und der Zersetzung bis in grosse Tiefen hinein zugänglich ist, während die feste Platte das nicht ist. Bei Versuchen von Streintz und Neumann[13]) ergab sich für die E. M. K. des Hydrats, im Gegensatz zu Arons Resultaten, ein sehr viel geringerer Werth als für das Superoxyd. Diese Verschiedenheit erklärt sich wohl dadurch, dass Streintz das Hydrat fest auf die Platte presst, während Aron mit dem weichen Ueberzuge, wie er bei der Zersetzung sich bildet, beobachtet, und daher bei seinen Versuchen nicht die E. M. K. des Hydrats allein bestimmt.

Neuerdings hat nun auch Strecker[14]) gezeigt, dass die zweifellos von Hydrat freie Superoxydplatte der gewöhnlichen Akkumulator-Anode in Bezug auf E. M. K. nicht nachsteht. Auch Strecker hat die mit chemisch dargestelltem Superoxyd versehene Platte gerade so wirksam gefunden wie die Akkumulatorplatte, so dass Aron's Platten wohl ihre Unwirksamkeit anderen Umständen zu verdanken haben als dem Vorhandensein des Superoxyd.

Die weiteren Konsequenzen Aron's sind von dieser Meinungsverschiedenheit nicht berührt. Es ist klar, dass Alles darauf ankommt, die Platten, d. h. das aktive Material, dem Elektrolyt so zugänglich wie möglich zu machen. Alle Hinderungsgründe gegen den freien Zutritt der Säure an die Platten sind daher zu beseitigen, in welcher Gestalt sie auch auftreten mögen, sei es als umhüllende Tuch-, Pergament- oder Thonschichten, oder sei es durch Einbringung einer Asbestschicht. Es wird diejenige

[13]) Wiedem. Annal. 41, p. 106. 1890.
[14]) Elektr. Zeitschrift 1891 p. 524.

Platte den grössten Nutzen gewähren, bei welcher die Flüssigkeit am tiefsten eindringen kann, die nach Aron's Ausdrucksweise die grösste Aufsaugungsfähigkeit besitzt.

Auch aus Aron's Untersuchungen ergiebt sich die Verderblichkeit des entstehenden Bleisulfats für die Platten. Aron experimentirte mit einer Faure-Zelle, deren positive Platte 1,255 kg und negative Platte 0,951 kg, deren Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,125 bei 14° C. 1,239 kg wog. Dieses Element wurde 6—8 Stunden durch einen konstanten Strom von 3—4 Ampère geladen und dann durch einen ebenso starken Strom entladen bis zu dem bekannten, schnellen Abfall der Stromstärke. Die Kapacität des Elementes wurde durch ein Kupfervoltameter gemessen. Beim Laden mag das Voltameter a gr Kupfer ausscheiden, dem ist die eingeladene Elektricitätsmenge proportional; beim Entladen mögen im Voltameter b gr ausgeschieden werden, dann ist der elektrische Nutzeffekt a/b. Es wurde das Element im Ganzen 14mal geladen und entladen, doch folgte Letzteres nicht immer gleich der Ladung. Bei der zweiten Ladung betrug der Nutzeffekt noch 68,9 %, bei der siebenten 57,8 % und endlich bei der vierzehnten 20,4 %. Es zeigte sich nun, dass weder die Leitungsfähigkeit, noch die elektromotorische Kraft wesentlich gelitten hatte, und dass der Grund für das Unbrauchbarwerden der Zelle weniger auf der negativen als vielmehr auf der positiven Platte zu suchen sei, indem die negative Platte, mit einer neuen positiven verbunden, ein wirksames Element gab, dagegen die positive mit einer neuen negativen ganz unbrauchbar war. Bei Untersuchung der positiven Platte zeigte sich nun, dass die blauschwarze Masse ganz verschwunden war, und eine sehr hellbraune Färbung auf der Platte vorherrschte. Diese Farbe rührte her von einer Beimischung von 8 Procent Bleisulfat.

Die Umbildung von Bleisulfat in Superoxyd zeigt sich nur in nächster Nähe der festen Zuleitungsplatte; in dem porösen blauschwarzen Ueberzuge findet eine derartige Rückbildung nicht statt. Aron glaubt daher, dass sich die einzelnen kleinen Theilchen dieser Masse mit einer schlechtleitenden Sulfatschicht überziehen und die Stromthätigkeit daher hier nicht zur Geltung komme, sondern nur an der Oberfläche der Zuleitungsplatte. Es wird daraus also zu folgern sein, dass bei Benutzung von Akkumulatoren man sein Augenmerk wesentlich auf Vermeidung des schädlichen Bleisulfats richten muss.

133. Die überwiegende Mehrzahl der Experimentatoren auf dem Gebiete der sekundären Elemente schliesst sich in Bezug auf den Chemismus der Elemente wesentlich den Anschauungen von Gladstone und Tribe an, wie ich sie oben angeführt habe.

Wir wiederholen die Grundzüge dieser Theorie nach Rühlmann's Darstellung[15]). Der Vorgang des Ladens besteht darin, dass der Strom Bleisulfat zersetzt; dadurch wird SO_4 abgeschieden. Da dies nicht für sich bestehen kann, muss gleichzeitig ein Molekül Wasser zersetzt werden und es bildet sich H_2SO_4. Das frei werdende Sauerstoffatom wandert an die Anode und verwandelt das Bleioxyd in Bleisuperoxyd PbO_2, während das an der Kathode frei gewordene Atom Pb sich als schwammiges Blei niederschlägt. Beim Entladen zerfällt das Bleisuperoxyd in $PbO+O$; dieser freie Sauerstoff entzieht dem H_2SO_4 wieder 2H, das dadurch entstehende SO_4 verbindet sich mit dem schwammigen Blei und bildet $PbSO_4$. Es stellt dies gewissermaassen das Ideal für die Arbeit in einem Akkumulator dar. In der Praxis kommen viele Nebenumstände hinzu, welche den thatsächlichen Vorgang anders gestalten, und es wird schwer sein, bei zwei verschiedenen Akkumulatorenplatten ganz genau gleiche Resultate zu erhalten. Aus der Rühlmann'schen Darstellung geht schon hervor, dass auf der positiven Platte das PbO möglichst vollständig dem Zugang des O offen stehen, dass also die Platte sehr porös hergestellt sein muss, wenn nicht der Verlauf ein wesentlich anderer werden soll. Entweicht Sauerstoff frei, so bedeutet das natürlich stets einen Arbeitsverlust, und hat man an dem sichtbaren Entweichen des Sauerstoffs daher ein sicheres Erkennungszeichen, dass die Ladung beendet ist. Wenn daher von verschiedenen Fabrikanten vorgeschrieben wird, dass man die Akkumulatoren häufig „überladen" müsse, d. h. nach beendeter Ladung noch eine Zeitlang Gas entwickeln lasse, so kann das nur auf Kosten des Nutzeffekts geschehen, und hat nur Sinn, wenn man hofft, eine etwa eingetretene schädliche Sulfatbildung zu beseitigen. Diese Beseitigung denkt man sich gewöhnlich so, dass die fortgesetzte Gasentwickelung schliesslich doch auch die harten blätterartigen Schichten $PbSO_4$ in $PbO_2+H_2SO_4$ zurückverwandelt. Nach meinen Erfahrungen wird das aber nur in sehr bescheidenem Maasse erreicht. Vielmehr wirken die Gasblasen an den Elek-

[15]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 404.

troden wesentlich mechanisch; sie reiben an der Fläche beim Entweichen, und je intensiver das Ueberladen eintritt, um so intensiver „kratzen" die Gasblasen die Oberflächenschicht ab. Dabei reissen sie freilich die Sulfatblättchen ab, aber gleichzeitig thun sie dasselbe und zwar in noch höherem Maasse mit der weichen aktiven Masse. Diese abgerissenen Substanzen bilden den Schlamm am Boden der Gefässe, und da derselbe etwa nur 8—10 Procent Sulfat enthält, scheint das Ueberladen mehr geeignet, die Platten zu zerstören, als zu verbessern. Es wirkt durch die Bildung starker Abfälle geradezu günstig für die Erzeugung von Kurzschlüssen und bringt daher eine grosse Gefahr für die Platten. Zur Beseitigung der Sulfatschicht scheint uns der Versuch Barber-Starkey's mit Soda sehr beachtenswerth. Es wird freilich hierüber erst die praktische Bewährung entscheiden müssen, doch ist wenigstens diese Anwendung der Soda der allgemeinen Prüfung werth.

134. Einen wesentlich anderen Standpunkt nahmen Streintz und Aulinger in einer früheren Abhandlung: „Ueber die galvanische Polarisation des Bleies", ein[16]). Indem sie aus ihren Versuchen schlossen: So wie die mit Superoxyd bedeckte Bleiplatte als die Trägerin der bedeutenden elektromotorischen Kraft, so ist die mit Wasserstoff versehene Platte als die Urheberin des Verfalles derselben anzusehen. Nicht die Desoxydation der Superoxydplatte, sondern die Oxydation der metallischen Platte bewirkt die Entladung des Paares; während also der bei der Depolarisation ausgeschiedene Wasserstoff nicht hinreicht, das gesammte Superoxyd der einen Platte zu reduciren, genügt der entwickelte Sauerstoff, um das Metall der andern Platte mit einer Schicht von Oxyd und wohl auch Superoxyd zu bedecken. — Der Wasserstoff scheint, nachdem er die gründliche Reinigung der Platten vollzogen, auch den Zweck zu erfüllen, den bei der Depolarisation sich bildenden Sauerstoff von dem Angriffe auf das Blei, so lange als sein Vorrath reicht, abzuhalten. Diese Schlussfolgerung zogen die Autoren aus Versuchen mit kleinen Planté'schen Platten, welche mit überaus kleinem Widerstand in einer Zeit von ca. fünf Minuten entladen wurden, durch alternirenden Stromschluss und -Oeffnung, indem eine elektromagnetisch erregte Stimmgabel mit einer Zinke diese periodischen Stromschlüsse er-

[16]) Wiedem. Annal. Bd. 26, p. 178. 1886.

zeugte, während die andere Zinke die zu untersuchende Platte an das Elektrometer legte. So beobachteten die beiden Autoren stets bei offenem Element.

Gegen diese Anschauung hatten wir geltend gemacht[17]), dass sie über den Vorgang beim Entladen nichts aussage, da die Entladung viel zu schnell stattfinde, als dass der Sauerstoff an der positiven Elektrode überhaupt frei werde durch das Zerfallen des Superoxyds, und dass bei diesem Fortfallen der Thätigkeit der positiven Platte natürlich nur die mit Wasserstoff beladene Platte für die Depolarisation in Frage komme. Diese unsere Ansicht wird noch eine weitere Stütze bekommen, wenn man beachtet, dass immer bei offener Kette beobachtet ist, die negative Platte aber wegen der Okklusion des Wasserstoffs und der dadurch bedingten schwammigen Struktur eine oberflächliche Oxydation erheblich eher anzeigt als die positive.

Diese Bemerkungen veranlassten Herrn Streintz, mir die absurde Behauptung unterzuschieben[18]), dass er überhaupt keine positive Platte in seinem Element gehabt habe. Andererseits aber veranlassten dieselben Bemerkungen Herrn Streintz, die Sache nochmals gründlicher zu untersuchen. Das Resultat dieser Arbeit ist den von mir vorgetragenen Ansichten nun durchaus entsprechend. Es lautet[19]): „Die sämmtlichen im Sekundärelement auftretenden Erscheinungen finden in dem Verhalten von Blei, dessen Sulfat und Superoxyd, ferner in den gasförmigen Jonen, Sauerstoff und Wasserstoff, ihre hinreichende Erklärung. Bei der Entladung wird die metallische Oberfläche der negativen Platte zunächst in Sulfat, dann zum Theil in Superoxyd umgesetzt, während das Superoxyd der positiven Platte oberflächlich in Sulfat übergeht; durch die Ladung hingegen wird das Sulfat an beiden Platten beseitigt, sodass nach Vollendung derselben die negative Platte aus Blei mit absorbirtem Wasserstoff, die positive aus reinem Superoxyd besteht." Freilich möchte Herr Streintz trotzdem auch die erste Ansicht aufrecht erhalten, dass der Wasserstoff der negativen Platte diese vor der Oxydation schütze, und erst sobald sich dort kein Wasserstoff mehr findet, eine Oxydation eintrete, die den Verfall der elektromotorischen Kraft

[17]) Hoppe, Akkumulatoren für Elektricität, 1. Aufl. 1888, p. 155.
[18]) Wiedem. Annal. Bd. 38, p. 345. 1889.
[19]) Wiedem. Annal. Bd. 41, p. 110. 1890.

bedinge. Nun aber zeigt seine eigene Beobachtung, dass sich auf der negativen Platte bei der Entladung Sulfat bildet, und wir fügen dem hinzu, dass diese Bildung alsbald eintritt, und der Grad der Entladung mit der Sulfatbildung auf beiden Platten ziemlich gleichen Schritt hält. Auch zeigt diese spätere Untersuchung von Streintz, warum die Sulfatbildung auf der positiven Platte in den ersten Versuchen nicht in die Erscheinung trat. Er findet nämlich als Potentialdifferenz von PbO_2 gegen Zink 2,41 Volt; sobald er die Superoxydplatte mit einer mehrere Millimeter dicken Sulfatschicht bedeckt, zeigt das Elektrometer 2,40 Volt, d. h. die Säure ist durch das aufgetragene Sulfat hindurch in direktem Kontakt mit PbO_2, da $PbSO_4$ gegen Pb nur 1,14 Volt hat.

Nebenbei wollen wir bemerken, dass Streintz nicht die Priorität der Entdeckung der Wasserstoff-Okklusion seitens der Bleiplatte für sich beanspruchen kann. Das hat schon Sinsteden 1854 nachgewiesen, und Planté hat wiederholt darauf aufmerksam gemacht. Ich selber habe ausführlich diese Frage erörtert[20]).

Im Uebrigen findet Streintz auch meine Ansicht über die Aron'sche Darstellung[21]) bestätigt, und ist diese sorgfältige Untersuchung ein völliger Beleg dafür, dass man die wesentlichen Momente der Ladung und Entladung eines Akkumulators so darzustellen hat, wie von uns geschehen ist.

135. Zu einem von meiner Auffassung nicht verschiedenen Resultat gelangt auch Math. Cantor in einer längeren Untersuchung[22]), welche sich speciell mit der ursprünglichen Meinung des Herrn Streintz beschäftigt, dass der okkludirte Wasserstoff der Depolarisator sei. Er findet für die Ladung der negativen Platte: das in der Platte befindliche Bleioxyd wird in Sulfat verwandelt. Der elektrolytische Wasserstoff reducirt das Bleisulfat unter Bildung von Schwefelsäure. Das frisch reducirte Blei zersetzt dagegen die Schwefelsäure unter Freimachung von Wasserstoff und Bildung von Sulfat. Die Ladung wird so lange fortschreiten können, bis zwischen den beiden reciproken Processen ein stationärer Zustand eingetreten ist. Dagegen findet

---

[20]) Hoppe, Akkumulatoren für Elektricität, I. Aufl. p. 86 etc.
[21]) ibid. p. 151.
[22]) Exner, Repert. Bd. 27. 1891, p. 353.

er, dass bei seinen Versuchen Wasserstoff nicht okkludirt sei. Im Allgemeinen wird man jedoch nach den in § 74 angegebenen Untersuchungen nicht umhin können, die Wahrscheinlichkeit der Okklusion zuzugeben.

Gegen die Gladstone-Tribe'sche Ansicht von dem Chemismus der Entladung, der sich kurz in der Formel:

$$PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

ausspricht, erklärt sich auch Fitz-Gerald[23]), da er keine Uebereinstimmung zwischen reducirtem Superoxyd und Sinken der elektromotorischen Kraft herstellen kann. Er glaubt vielmehr, dass sich die Entladung darstelle durch die Formel:

$$2PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb = Pb_2O_3 + H_2SO_4 + H_2O + PbSO_4.$$

Freilich ist auch diese Formel noch nicht erwiesen.

Danach fasst S. Thompson die verschiedenen Anschauungen so zusammen, das zunächst fünf mögliche Hypothesen vorhanden sind.

1. Das Superoxyd wird durch den Wasserstoff in Bleischwamm verwandelt.

2. Das Superoxyd wird von der Säure in Bleisulfat verwandelt.

3. Die Kathode wird in Sulfat, die Anode in Bleischwammplatte verwandelt.

4. Beide Platten bedecken sich mit Sulfat und Gasen, und zwar die Anode nach der Formel:

$$PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + O,$$

und die Kathode folgendermaassen:

$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2.$$

5. Auf der Anode wird das Superoxyd zu Monooxyd reducirt und an der Kathode wird das Blei oxydirt, dann wird durch die Säure das Oxyd auf beiden Elektroden in Sulfat verwandelt.

Rechnet man nun diese fünf Fälle mit Hülfe der thermochemischen Zahlen aus, so giebt Fall 1—4 entsprechend: 37 200, 81 500, 44 300 und 86 600. Da einem Volt 46 000 Einheiten entsprechen, so würden bei Fall 1) 0,81 Volt, 2) 1,77, 3) 0,96, 4) 1,93 erhalten werden, also nur Fall 4) in Frage kommen. Wenn man nun annimmt, die Arbeit des Sulfatbildens in Fall 5) sei für die elektromotorische Kraft gleichgültig, so würden sich

[23]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 179.

für den Fall 102700 Kalorien ergeben, dem entspräche eine Spannung von 2,2 Volt, was bekanntlich bei den meisten Akkumulatoren als anfängliche Spannung aufgeführt wird. Für das Endresultat der chemischen Wirkung ist es irrelevant, welche der beiden Annahmen zu Grunde gelegt wird. In beiden Fällen ist $PbSO_4$ der Ueberzug beider Platten. Aus theoretischen Gründen wird man sich gegen die Möglichkeit 5) erklären, weil darin das Elektrolyt H_2O wäre, indem $PbO_2 + H_2SO_4$ zunächst $PbO + H_2O + SO_4$ lieferte, SO_4 ist aber für sich nicht beständig, es muss dann der Vorgang sich so abspielen, dass $PbO_2 + H_2SO_4 + Pb$ sofort würde zu $PbO + H_2O + PbSO_4$. Dagegen sprechen alle Beobachtungen.

Der Vollständigkeit wegen bemerke ich, dass Salomons (l. c.) den chemischen Vorgang in folgende Tabelle zusammenfasst:

Anode	Elektrolyt	Kathode
	Vor dem Laden	
$PbSO_4$	$H_2SO_4 + H_2O$	PbO
	Nach dem Laden	
PbO_2	$H_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$	$H_2 + PbO$
	oder	
PbO_2	$H_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$	Pb

Dass diese Darstellung nicht den Verhältnissen entspricht, ist hinlänglich erörtert. Obwohl nun also beim Entladen Bleisulfat auf beiden Platten sich bildet, muss doch darauf hingewiesen werden, dass dieses Sulfat ein gefährlicher Gegner der Konstanz des Elementes werden kann. Wenn nämlich die Sulfatschicht nicht schwammig, sondern fest in dicker Lage das aktive Material überzieht, ist der Ladestrom nicht ausreichend, diese Schicht zu zersetzen und in PbO_2 zurückzuverwandeln. Geschieht diese Umwandlung nun nur auf der äussersten Oberfläche, während das darunter liegende Sulfat unzersetzt bleibt, so tritt regelmässig ein Abblättern dieses Sulfats ein; dadurch wird die Platte nicht nur allmählich verbraucht, sondern durch die Gefahr des Kurzschlusses einerseits, sowie durch die dadurch hervorgerufene Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit der Platte selbst andererseits, ist die Platte einer baldigen Vernichtung preisgegeben. Naturgemäss tritt diese Gefahr weit eher für die positive als für die negative Platte ein, da diese durch die Wasserstoff-Okklusion von vorn herein erheblich weicher wird. Oben ist schon darauf hingewiesen, dass dem Versuch, durch längeres „Kochen" die Reste der Sulfatbildung zu beseitigen, eine irrige Anschauung über die Wirkung

der Gasentwickelung zu Grunde liegt. Es ist daher eine beachtenswerthe Vorschrift, welche Herr Picon giebt[24]), dass man statt, wie es bisher üblich war, mit konstanter Stromstärke zu laden, lieber mit konstanter Spannungsdifferenz lade, so dass die Stromstärke allmählich sinkt, um schliesslich 0 zu werden. Es zeigt sich dabei, dass unter gleicher Aufwendung von Energie die Ladung erheblich schneller ausgeführt wird als bei constantem Strom, indem eine Batterie, welche in 10 Stunden mit konstanter Stromstärke geladen wurde, bei Anwendung konstanter Spannung bereits nach einer Stunde 50 % der Ladung, nach zwei Stunden 75 %, nach drei Stunden 80 % der Ladung aufgenommen hatte.

In einer eingehenden Arbeit beschäftigt sich H. Strecker[25]) mit der Chemie des Akkumulators. Er zeigt durch sorgfältige Untersuchung an Akkumulatorplatten von Correns und solchen des Tudor'schen Systems, sowie an besonders präparirten Platten, dass der Wasserstoff an der negativen Platte nicht durch Okklusion die Bildung des Sulfats beim Entladen hindere, sowie dass die positive Platte durch das Superoxyd wirksam sei und ebenfalls mit Sulfat bedeckt werde beim Entladen. Die Versuche über die Ursache des Abfalls der E. M. K. ergaben Strecker das Resultat, dass die positive Platte noch intakt ist, während die negative schon entladen ist. Es widerspricht dies dem Resultat Aron's, dass eine negative Platte, nachdem der Abfall der E. M. K. eingetreten, mit einer neuen positiven Platte verbunden wieder ein wirksames Element giebt. Es sind nun die Versuche Strecker's nicht so angestellt, dass er gezeigt hätte, eine positive Platte giebt unmittelbar nach der Erschöpfung mit einer neuen negativen wieder ein wirksames Element, sondern erst nachdem die Platte eine so lange Zeit in der Säure bei Seite gesetzt war, bis die negative Platte von Neuem geladen war. Man könnte also immerhin annehmen, dass auch die positive Platte in der Ruhepause durch „Lokalaktion" sich erholt hätte, was ja bekanntlich nach wenigen Minuten einzutreten pflegt. Darum halte ich diesen Theil der Strecker'schen Versuche nicht für durchaus beweisend. Schliesslich gelangt Strecker zu dem Resultat, dass an der Kathode beim Entladen Bleioxyd gebildet wird, welches sich mit der Schwefelsäure zu Bleisulfat ver-

[24]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 120.
[25]) Elektr. Zeitschrift 1891, pp. 435, 513, 524.

bindet, an der Anode das Bleisuperoxyd sich zu Bleioxyd reducirt und dieses ebenfalls Sulfat bildet. Bei der Ladung wird das Sulfat an der Anode zu Bleisuperoxyd oxydirt und an der Kathode reducirt zu metallischem Blei.

In Formeln drückt sich der Vorgang dann so aus:

Ladung

$$\text{Anode} \quad PbOSO_3 + O = PbO_2 + SO_3$$
$$\text{Kathode} \quad PbOSO_3 + H_2 = Pb + SO_3 + H_2O$$

Entladung

$$\text{I.} \quad PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O \qquad \text{II.} \quad PbO + SO_3 = PbSO_4$$
$$\text{I.} \quad Pb + O = PbO \qquad \text{II.} \quad PbO + SO_3 = PbSO_4$$

Hiergegen wird man mit Recht einwenden, dass danach Wasser das Elektrolyt sein müsste; nach Daniell, Faraday und Anderen ist das aber unmöglich, da das Wasser nur sekundär zersetzt wird. Es möchte sich daher empfehlen, den Vorgang durch folgende Schreibweise darzustellen:

Ladung

$$\text{Anode} \quad PbSO_4 + SO_3 + O + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$$
$$\text{Kathode} \quad PbSO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4$$

Entladung

$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O$$
$$Pb + SO_3 + O = PbSO_4.$$

Dann ist H_2SO_4 das Elektrolyt, und gleichzeitig erfährt man den Vorgang, wie er durch die Einwirkung der Gase gebildet wird.

136. Wir haben im Vorstehenden nur der Akkumulatoren gedacht, welche Blei oder Bleiverbindungen anwenden. Es sei gestattet, auch noch mit einigen Worten der Akkumulatoren zu denken, welcher Kupfer und Zink resp. Zinklösungen verwenden. Als solche haben wir in der allgemeinen Uebersicht vor Allem erwähnt die Elemente von Commelin, Bailhache u. Desmazures[26]). Die positive Platte ist aus Kupferpulver gepresst und wird in eine Pergamenthülle gesteckt; die negative verzinkte Eisenplatte steht in einer Zinkkalilösung, wo in jedem Liter 150 gr Zink enthalten sind. Wird nun geladen, so wird das Elektrolyt zersetzt und Zink auf der Eisenplatte niedergeschlagen; der Sauerstoff begiebt sich zum Kupfer, hier kann nun eine Oxydation statt-

[26]) Jahrbuch für Elektrotechnik 1888—89. von Krebs und Grawinkel 1890, p. 29.

finden, jedoch glaubt Finot, der darüber berichtet, dass die Oxydationsstufe dann eine sehr niedrige sein muss, etwa Cu_2O, da die Platte äusserlich ihre Farbe nicht ändert und CuO_2 eine bedeutend höhere Kapacität darstellen würde, als wie das Element in Wirklichkeit hat. Es wird sich also wohl um Okklusion des Sauerstoffs in der porösen Kupferplatte handeln. Dafür spricht auch die Thatsache, dass sobald die Porosität der Platte eine geringere geworden, die Kapacität unverhältnissmässig niedriger wird.

Diese Ueberlegungen haben Dr. Boettcher[27]) veranlasst, das poröse Kupfer durch Erhitzen pulverförmigen Kupferoxyds mit reducirenden kohlenstoffhaltigen Substanzen zu erzeugen; auf diese Weise will er die Festigkeit der Platte mit dauernder Porosität vereinigen. Daneben wendet Boettcher die Zink-Kathode so an, dass sie als horinzontale Scheibe unten in der Zelle, mit einem aus Guttapercha bestehenden Ueberzug auf der unteren Seite versehen, gehalten wird. Die Zersetzung der mit Zink gesättigten Kalihydrat-Lösung bewirkt, dass die schwereren, nicht zersetzten Theile des Elektrolyts zu Boden sinken, daher die Zinkoberfläche stets von einer koncentrirten Lösung umgeben ist. Der Sauerstoff wird von der an der Innenwand des eisernen Gefässes rund herumlaufenden Kupferelektrode aufgenommen. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist 1,1 Volt am Ende der Ladung. Ob diese Form dauerhafter ist als die der Franzosen, muss die Zukunft lehren (siehe § 122).

b) Der Nutzeffekt.

137. Die Untersuchungen über den Nutzeffekt der Akkumulatoren leiden zum Theil an irrthümlichen Auffassungen. So die Arbeiten von Ayrton und Perry[28]) und der Bericht der französischen Kommission, welche zur Begutachtung der Faure-schen Akkumulatoren eingesetzt war und aus den Herren Allard, Potier, Le Blanc, Joubert und Tresca[29]) bestand. Wir werden auf diese Arbeiten daher nicht ausführlich eingehen, sondern verweisen auf die Kritiken Aron's[30]) und Hallwachs'[31]).

---

[27]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 387.
[28]) Phil. Mag. Ser. V, Bd. 14, p. 41.
[29]) Compt. rend. Bd. 94, 1882, I, p. 600. (La Lum. élect. Bd. 6, p. 230.)
[30]) Elektr. Zeitschrift 1882, p. 226.
[31]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 200.

Es mag jedoch aus dem Bericht der französischen Kommission Folgendes erwähnt werden, um einen Einblick in die Arbeit zu gestatten Die Kommission untersuchte eine Faure'sche Säule von 35 Elementen, jedes vom Gesammtgewicht 43,7 kg, die Platten hatten die Spiralform. Die Bleielektroden enthielten auf 1 qm Fläche 10 kg Mennige (nach La Lumière électr. nur 1 kg), die Flüssigkeit war 10procentige Schwefelsäure. Die Stromstärke des Ladungstromes war 2 bis 3 Ampère. Die Messungen wurden ausgeführt mit einem Deprez'schen Galvanometer für den Entladungsstrom, einem Siemens'schen Elektrodynamometer für den Ladungsstrom, einem Joubert'schen Skalenelektrometer für die Potentialdifferenz der Klemmschrauben (es ist nicht gesagt, ob bei geschlossenem oder offenem Strom); die mechanische Arbeit wurde mit einem Dynamometer von Easton und Andreson gemessen, die Lichtstärke der durch die Akkumulatoren gespeisten Maximlampen mit einem Foucault'schen Photometer. Die Messungen erfolgten in Zwischenräumen von 1/4 Stunde, oft noch schneller.

In der Tabelle für die Ladung enthält Columne 1) die Anzahl Sekunden, während welcher geladen wurde, 2) die Tourenzahl der ladenden Siemens'schen Maschine, 3) die mechanische Arbeit in Kilogrammeter, 4) die mittlere Intensität des Ladungsstromes in Ampère, 5) die mittlere Spannung an den Klemmschrauben in Volt, 6) die eingeladenen Coulomb, 7) die elektrische Arbeit des Ladungsstromes in Kilogrammeter, 8) die elektrische Energie des Erregungsstromes in Kilogrammeter, 9) die elektrische Energie des Induktors.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
19800	1079	2414907	10,93	82,21	216400	1814600	408400	94400
25200	1072	2772292	7,97	91,97	200800	1947100	676300	79100
27000	1083	3246871	7,94	92,91	214300	2028800	596100	76800
9900	1085	1135728	6,36	92,06	63000	591600	202800	19500
		T = 9569798			Q = 694500	T' = 6382100	T'' = 1883600	T''' = 269800

abzügl. Transmission 808750

8761048.

Für die Entladung enthält 1) die Sekunden, 2) die Volt, 3) die Ampère, 4) die Coulomb, 5) die elektrische Energie der äusseren Arbeit.

1	2	3	4	5
26340	61,39	16,128	424800	2608000
8400	61,68	16,235	194800	1201000
			Q' = 619600	Θ = 3809000

Daraus ergiebt sich das elektrische Güteverhältniss

$$\frac{Q'}{Q} = \frac{619\,600}{694\,500} = 89{,}2\ \%;$$

das totale Arbeitsverhältniss

$$\frac{\Theta}{T} = \frac{3\,809\,000}{9\,569\,798} = 40\ \%,$$

und der Nutzeffekt der Akkumulatoren

$$\frac{\Theta}{T'} = \frac{3\,809\,000}{6\,382\,000} = 60\ \%.$$

Abgesehen davon, dass man über die Messweise der Volt nichts weiss, muss zur Erklärung des sehr niedrigen Nutzeffekts noch betont werden, dass wahrscheinlich jeder Fabrikant von Akkumulatoren gegen diese Art der Behandlung protestiren würde. Die Ladung erfolgte am 4., 5., 6. und 7. Januar in der angegebenen Sekundenzeit, die Entladung am 7. und 9., da der 8. ein Sonntag war. Auch ist der Entladungsstrom fasst doppelt so gross, als der Ladungsstrom. Wenn daher diese Messungen auch nicht massgebend sind, so verdienen sie doch unsere Aufmerksamkeit; denn es sind die ersten objektiven Messungen, die überhaupt an Akkumulatoren vorgenommen sind. Und es ist in der That wohl der Nutzeffekt dieser ersten Faure'schen Zellen nicht viel höher gewesen, als er hier gefunden ist. Das bei solcher Behandlung übrigens auch moderne Akkumulatoren einen so niedrigen Nutzeffekt geben, ist durch mehrfache Erfahrungen neuester Zeit dargethan.

Schon früher hatte Reynier die Faure'schen Akkumulatoren mit geraden Platten untersucht und in Bezug auf die in Frage kommenden Grössen Folgendes festgesetzt[32]). Bezeichnen E_0 die anfängliche elektromotorische Kraft der primären Stromquelle, R_0 deren Widerstand, E und R die entsprechenden Grössen für die sekundäre Kette, E_1 die Potentialdifferenz an den Klemmschrauben, R_1 den Widerstand in der äusseren Stromleitung, t die Zeit des Ladung, t_1 die der Entladung, T_0 die Arbeit während der Ladung, T_1 die Arbeit während der Entladung, dann würde sein

$$T_0 = E_0 \frac{E_0 - E}{R_0 + R} \cdot t;\quad T_1 = \frac{E_1^{\,2}}{R + R_1} \cdot t_1.$$

[32]) Compt. rend. Bd. 92, 1881, I, p. 951 u. 1093.

Unter der Voraussetzung, dass die Quantität Q der Elektricität bei Ladung und Entladung gleich ist, würde sein:

$$\frac{E_0 - E}{R_0 + R} \cdot t = Q = \frac{E_1}{R + R_1} \cdot t_1;$$

drückt man hier t_1 durch t aus und setzt den Wert ein in den Ausdruck für T_1, so ergiebt sich der Nutzeffekt

$$\varphi = \frac{T_1}{T_0} = \frac{E_1}{E_0}.$$

Es ist diese Bestimmung nicht richtig, da die Voraussetzung im idealen Falle wohl statthaft ist, aber nicht in der Wirklichkeit. Die eigenen Messungen Reynier's zeigen dies. An einem kleinen Faure'schen Element von 7,5 kg Gewicht wurde $E_0 = 2{,}36$ Volt; $R_0 = 0{,}006$ Ohm; $E = 2{,}15$ Volt; $R = 0{,}006$ Ohm; $E_1 = 1{,}93$ Volt; $R_1 = 0{,}054$ Ohm gefunden, daraus ergiebt sich der Quotient E_1/E_0, d. h. das elektrische Güteverhältniss $= 81{,}9$ %; der Nutzeffekt würde aber nur 66,8 % sein.

138. Diese Unklarheit in Bezug auf die Bezeichnung des Nutzeffektes hat schon zu vielen Irrthümern Veranlassung gegeben. Da man nun in der Technik den Ausdruck Nutzeffekt schon längst gebraucht hat, so muss man mit diesem Wort auch bei Anwendung auf Akkumulatoren den Sinn verbinden, dass er der Quotient aus wiedererhaltener Arbeit durch die aufgewandte Arbeit sei. Spreche ich vom Nutzeffekt einer Maschine, so will ich ja gerade dadurch angeben, wie viel Arbeit mir durch die Konstruktion und die Art der Transformation verloren geht. So sollte es auch bei den Akkumulatoren sein. Leider finden wir selbst heute noch in manchen Publikationen eine grossartige Unklarheit über den Begriff Nutzeffekt.

Sei L die Gesammtarbeit, welche der ladende Strom zwischen den beiden Polschrauben der primären Stromquelle, sei es Maschine oder Batterie, verrichtet, L′ die Arbeit, welche der Entladungsstrom zwischen den beiden Polklemmen des Akkumulators verrichtet, so ist der Nutzeffekt $= L'/L$. Es ist bei dieser Definition in L mitgezählt, ausser der elektrolytischen Arbeit im Akkumulator, auch die Wärmewirkung in dem primären Stromkreis. Es ist kein Zweifel, dass diese sogenannte Joule'sche Wärme eine mit der Konstruktion des Akkumulators sehr wesentlich verbundene Grösse ist, und in den verschiedenen Akkumu-

latoren verschiedene Werthe hat; natürlich wird durch das Mitzählen derselben der Nutzeffekt erheblich geringer. Es kommt aber nicht darauf an, möglichst hohe Zahlen für den Nutzeffekt der Akkumulatoren anzugeben, sondern möglichst richtige. Um das Bild nun noch weiter zu verschieben, machen viele Autoren für die Arbeit L′ eine umgekehrte Anwendung von der Joule'schen Wärme. Auch hier wird der Akkumulator je nach dem Widerstand mehr oder weniger Arbeit für sich verbrauchen in Gestalt Joule'scher Wärme; bezeichnen wir diese mit L_w, so machen die meisten Autoren hier den Fehler, L_w als Theil von L′ mitzuzählen. Es interessiert den Benutzer der Akkumulatoren aber gar nicht, wieviel Wärme im Akkumulator erzeugt ist, sondern wieviel Arbeit er zwischen den Polklemmen des Akkumulators leisten kann, es ist unter L′ daher nur die äussere Arbeit zu verstehen, natürlich einschliesslich der Erwärmung der Leitungsdrähte, denn die geht den Akkumulator nichts an.

Man hat wohl, um die Unrichtigkeit der Bestimmung des Nutzeffektes zu verdecken, dieser Bezeichnung das Wort „elektrischer" beigegeben; das wäre ja annehmbar, wenn nur nicht leicht das „elektrischer" fortbliebe, und dann unter Nutzeffekt jener viel zu hohe Werth in den Angaben aufträte. Wir möchten daher dringend davor warnen, das Wort Nutzeffekt anders als im mechanischen Sinne zu verwenden.

139. Eine eingehende Untersuchung über Akkumulatoren hat Hallwachs[38]) veröffentlicht. Die Objekte seiner Untersuchung waren zwei Elemente von Tommasi, zwei von Bréguet und zwei von Schulze (s. oben). Von letzteren war das eine nach Faure'scher Weise gebaut, das andere unter Anwendung von Schwefelblume. Die Bréguet'schen Elemente waren einfache Bleiplatten nach Planté'scher Art von verschiedener Grösse. Die Tommasischen sind oben (p. 110) beschrieben. Es möge nun bezeichnet werden mit:

J	die Intensität,	in einem bestimmten Moment der Ladung,
W	der Widerstand des Akkumulators,	
E	die elektromotorische Kraft,	
E′	die Potentialdifferenz an den Polen der geschlossenen Säulen	

[38]) Wiedem. Annal. Bd. 22, p. 84, 1884; Elektr. Zeitschrift 1883, p. 200 u. 504.

J_0 die mittlere Intensität,
E_0 die mittlere elektromotorische Kraft, } während der Ladung.
T die Ladungsdauer

Die entsprechenden Werthe während der Entladung bezeichnet Hallwachs mit kleinen lateinischen Buchstaben, wozu noch r als äusserer Leitungswiderstand für die Entladung hinzukommt. Es ist dann für die Ladung $E' = E + J.W$, für die Entladung $e' = e - i\,w$. Wenn im äusseren Schliessungskreise keine nennenswerthe Erwärmung auftritt, d. h. bei mässigen Stromstärken, kann $e' = i\,.\,r$ gesetzt werden, bei hohen Erwärmungen ist das selbstverständlich unmöglich. Beobachtet wurde der Widerstand des Elementes mittels der bekannten Methode mit Telephon und Brücke, die Intensität mit einem Sauerwald'schen Galvanometer von starker Dämpfung, die Potentialdifferenz mit einem Maskart'schen Quadrantelektrometer.

Die Elemente sollen folgendermaassen bezeichnet werden: das Schulze'sche mit Mennige als I, das mit Schwefelblei mit IV, das Tommasi'sche mit II, das Bréguet'sche mit III. In Bezug auf den Widerstand ergiebt sich, dass derselbe während der Ladung schnell zu einem für den weiteren Verlauf der Ladung und die erste Periode der Entladung ziemlich konstanten Werth herabsinkt. Nach einiger Zeit der Entladung steigt er wieder und zwar auf über das Zehnfache jenes konstanten Werthes. Dieser betrug für Element I 0,009 bis 0,014 Ohm, für II 0,020 bis 0,025 Ohm, für III 0,015 Ohm, für IV 0,015 Ohm. Das spätere schnelle Anwachsen von w ist mit einem entsprechenden Verlust für e verbunden, und beides ist ziemlich proportional der Zeit.

Für die elektromotorische Kraft ergiebt sich zunächst, wenn man den ladenden Strom positiv, den entladenden negativ nennt, dass beim Uebergang von positiven Strömen durch Null zu negativen der Werth der elektromotorischen Kraft fortwährend sinkt. Es fand sich z. B. die elektromotorische Kraft in Volt für

positiven Strom	offene Säule	negativen Strom
2,41	2,18	2,08
2,20	2,06	1,99
2,31	2,11	2,01

Je stärker der Entladungsstrom ist, um so schneller sinkt die elektromotorische Kraft; ist sie schnell gesunken, so zeigt sich nach einiger Zeit der Ruhe wieder eine elektromotorische Kraft von nahezu gleichem Werthe wie zu Anfang der Entladung.

Entladet man mit mässiger Stromstärke, so hält sich die elektromotorische Kraft ziemlich lange konstant, schliesslich erfolgt der Abfall derselben mit dem Anwachsen des inneren Widerstandes. Nun erfolgt die Entladung der letzten im Element aufgespeicherten Energie mit sehr schwacher Kraft in langer Zeit.

Nutzbar sind diese Reste von Kraft jedoch nicht mehr. Aus diesem Umstand erklärt sich aber, wie verschiedene Experimentatoren verschieden hohe Nutzeffekte für Akkumulatoren erhalten, bei fast gleichen Versuchsbedingungen. Vom rein theoretischen Standpunkt könnte man sagen, es soll die Entladung bis zum völligen Versagen des Elementes durchgeführt werden. Es würde das für den Nutzeffekt nicht viel Zuwachs mehr bedeuten. Bezeichnen wir als Nutzeffekt den Quotienten aus geleisteter Arbeit und wiedererhaltener, so ist, wenn L die Ladungsarbeit, l die Entladungsstromarbeit bezeichnet:

$$L = \int J \cdot E' \cdot dT \text{ und } l = \int i \cdot e' \cdot dt.$$

Wenn nun e' sehr klein geworden ist, so wird durch Summirung über die letsten Reste nur noch sehr wenig zu der geleisteten Arbeit hinzukommen. Hallwachs liess nach dem Abfall der elektromotorischen Kraft noch zwei volle Tage weiter entladen, erhielt aber in dieser ganzen Zeit nur noch 3 % der bereits von dem Element geleisteten Arbeit. Für die zu ermittelnden Werthe des Nutzeffekts können also die Messungen ohne Schaden nach dem Abfall der elektromotorischen Kraft abgebrochen werden. Freilich muss dabei vorausgesetzt werden, dass die Entladung mit mittleren Intensitäten erfolgt; welches diese sind, wird sich gleich ergeben.

Für den Techniker entsteht nun freilich eine andere Frage: ist es möglich, die Arbeit bis zum vollendeten Abfall der elektromotorischen Kraft auszudehnen, oder muss man vorher aufhören? Aron that bei seinen Versuchen das letztere; Hallwachs rechnet bis zum Ende des stärkeren Abfalls und zeigt, dass in den zwei Stunden, welche er mehr berücksichtigt, 16 % der bis dahin geleisteten Arbeit noch geleistet wird. Es ist demnach kein Zweifel, dass man vom wissenschaftlichen Standpunkt aus diese Zeit wird mit berücksichtigen können. Allein, ob für die technische Anwendung sich dies auch empfiehlt, wie Hallwachs sagt, möchte doch recht fraglich sein. Zunächst ist zu beachten, dass (z. B. bei Beleuchtung durch Glühlicht) eine ganz

bestimmte Anzahl Volt als nothwendig vorgeschrieben ist, also unter dies Maass nicht hinabgegangen werden kann; ferner, dass für die Lebensdauer der Polplatten nicht gleichgültig ist, ob dieser Abfall eintritt oder nicht. Mag man auch denken über die Ursache des „jähen Abfalls" der elektromotorischen Kraft wie man will, unter allen Umständen ist es der Zeitpunkt, wo die „schädliche" Sulfatbildung beginnt. Da wir diese nun als Hauptquelle der Zerstörung der Platten kennen lernten, so wird ein regelmässiges Einbeziehen dieses Abfalls in den Entladungsprocess die Lebensdauer der Platten erheblich beeinträchtigen. Es ist daher für die Praxis von den Verfertigern von Akkumulatoren ziemlich gleichmässig vorgeschrieben, nur bis zu dem Eintritt des Abfalls der elektromotorischen Kraft zu entladen, also „einen beträchtlichen Theil der Ladung in dem sekundären Element zu lassen".

Zerlegen wir unter Anwendung der Hallwachs'schen Bezeichnung die geleistete Arbeit, indem wir setzen

$$L = \int J \cdot E' \cdot dT = \int J \cdot E \cdot dT + \int J^2 \cdot w \cdot dT = L_e + L_w,$$

wo L_e die elektrolytische Arbeit, L_w die Joule'sche Wärme im Element ist, und dementsprechend für den Entladungsstrom

$$l = \int e \cdot i \cdot dt = \int i^2 \cdot r \cdot dt + \int i^2 \cdot w \cdot dt = l_r + l_w,$$

dann setzt Hallwachs den Nutzeffekt $= l/L_e$. Wir haben oben darauf aufmerksam gemacht, dass l_w für den Techniker verloren ist, und der Ladungsstrom doch auch L_w leistet; es ist daher richtiger, als Nutzeffekt l_r/L anzugeben. Ueber das Verhältniss $l_w : l_r$ findet Hallwachs, dass dieser Quotient dem äusseren Widerstande nahezu umgekehrt proportional ist. Er fand bei 10-procentiger $H_2 S O_4$ für

r	$\frac{l_w}{l_r}$	i_o
1,14	0,02 bis 0,03	1,7
0,50	0,04	3,8
0,19	0,11	9,4
0,11	0,17	13

Da Hallwachs für den Nutzeffekt l ganz rechnet und nicht l_r und l_w unterscheidet, bleibt es bei ihm natürlich gleichgültig für den Nutzeffekt, wie gross man r wählt. Es müssen nach dieser Richtung hin Versuche noch angestellt werden. Für den von Hallwachs definirten Nutzeffekt, d. h. den Quotienten $N = l/L_e$,

ergiebt sich, dass er mit häufigerem Gebrauch für ein Element wächst, dann bei gleicher Behandlung eine längere Zeit konstant bleibt, um vor dem Zerfall der Platten wieder abzunehmen. Für irgend einen Versuch hängt der Nutzeffekt wesentlich von der mittleren Intensität des Ladungsstromes ab; für das Element I ergab sich, dass zwischen $J_0 = 4$ und $J_0 = 11$ Ampère der Werth von N nur wenig variirte, aber für kleinere und grössere Werthe geringer war. Leider ergiebt die Versuchsanordnung von Hallwachs keine Anhaltspunkte über den Einfluss der mittleren Entladungsintensität auf den Nutzeffekt.

Es mag die nebenstehende Tabelle über alle seine Versuche Aufschluss geben.

Nr. des Elements	Nr. des Versuchs	T in Stunden	J_0	L_e in 10^3 V. A. S	r	t in Minuten	l in 10^3 V. A. S.	i_0	N
I	2[1])	10	6,9	800	0,22	123	224	10,1	0,28
I	5	1	19,4	110	0,132	5	7,1	13,2	0,06
I	6	4	3,9	122	0,138	15	26,0	13,0	0,21
I	7	4	17,1	533	1,136	590	130	1,8	0,24
I	8	4	1,1	33,7	1,137	12	2,0	1,5	0,06
I	9	13	1,0	95,3	1,137	48	8,6	1,6	0,09
I	10[2])	4	6,9	225	1,137	137	23,7	1,6	0,105
I	11	4	7,2	235	1,137	435	87,8	1,7	0,37
I	12	4	10,8	363	1,136	647	126	1,7	0,35
I	13	7	7,4	434	1,136	900	175	1,7	0,40
I	14	1	6,7	51,3	1,142	128	23,0	1,6	0,45
I	15	4	8,3	276	0,500	303	137	3,8	0,50
I	16	4	4,0	133	0,135	36	62,0	13,5	0,47
I	17	4	6,6	219	0,195	93	108	9,4	0,49
I	20	4	4,0	132	0,135	39	63,7	13,2	0,48
I	22[3])	4	4,2	141	0,118	27	39,5	13,2	0,28
III	18	3	6,1	161	0,135	7	13,6	14,7	0,08
II	21	4	4,1	138	0,135	21	31,6	12,6	0,23
II	23[4])	4	4,0	126	0,113	23	40,8	14,3	0,32
IV	19	2,5	21,4	434	0,297	131	87,0	6,0	0,20
IV	24	4	3,6	109	0,118	25	44,1	14,8	0,405

Anmerkung. [1]) Versuche 1, 3 und 4 sind weniger genau wegen Fehler am Elektrometer.

[2]) Zwischen Ladung und Entladung lag eine 14stündige Pause, während welcher die Elektroden aus der Flüssigkeit genommen wurden; es tritt dabei ein Verlust von Energie ein.

[3]) Zwischen Versuch 20 und 22 war das Element I 27 Mal geladen und immer nach einer Pause von 12 Stunden wieder entladen. Nach Versuch 22 zerfiel das Element.

[4]) Das Element war zwischen Versuch 21 und 23 ebenfalls 27 Mal geladen und jedes Mal nach einer Pause von 12 Stunden wieder entladen.

140. Der Werth des Nutzeffekts, wie wir ihn definirt haben, ist aus diesen Versuchen nicht direkt ableitbar; es fällt selbstverständlich der Werth noch geringer aus, als die von Hallwachs für N angegebenen Grössen. Unsere Definition deckt sich mit dem, was Aron[34]) „elektrischer Nutzeffekt" nennt. Unter „mechanischem Nutzeffekt" versteht Aron das Verhältniss der in dem Motor der Dynamomaschine aufgewendeten Arbeit zu der in der äusseren Leitung der Akkumulatoren verwendbaren Energie. Es tritt dann der Verlust in der Dynamomaschine noch hinzu. Da dieser weder wissenschaftlich noch technisch mit dem Akkumulator selbst etwas zu thun hat, werden wir darauf gar keine Rücksicht nehmen. Aron nimmt als bestes Maass für die Leistungsfähigkeit eines Akkumulators den „Nutzeffekt der chemischen Aktion" an, worunter er den Quotienten $\frac{\int e \cdot i \cdot dt}{\int E \cdot J \, dT}$ versteht. Es ist dann aber stets die Joule'sche Wärme im Element mitgerechnet. Theoretisch ist es ja richtig, dass darin eine Arbeitsleistung steckt, allein gerade auf der Verschiedenheit dieser im Element verloren gegangenen Arbeit beruht die verschieden gute Brauchbarkeit der verschiedenen Akkumulatoren. Man kann endlich noch von einem „Nutzeffekt der Ladung" sprechen, und damit das Verhältniss der beim Entladen durch den Akkumulator strömenden zu der beim Laden hindurchgehenden Elektricitätsmenge bezeichnen. Wir werden den „Nutzeffekt der chemischen Aktion" als elektrisches Güteverhältniss bezeichnen und glauben das Wesen desselben damit richtig charakterisirt zu haben. Ausserdem wollen wir mit „Wirkungsgrad" das Verhältniss der wiedergewonnenen Ampèrestunden zu den hineingeladenen bezeichnen.

Mit einer etwas abgeänderten Methode hat Michalke[35]) an einem Element der Comp. Belge et Hollandaise d'Électricité Versuche angestellt, ohne neue Resultate gefunden zu haben. Er bestätigt die Hallwachs'schen Erfahrungen.

141. Von Wichtigkeit sind die Untersuchungen, welche Häberlein[36]) in seiner Dissertation veröffentlicht hat. Häber-

---

[34]) Elektr. Zeitschrift 1883, p. 342.

[35]) Elektr. Zeitschrift 1885, p. 149.

[36]) Häberlein, Ueber die Beziehungen der elektrischen Grössen und den Nutzeffekt von Sekundärelementen. Marburg 1887.

lein untersuchte zwei Bleiplatten von 200 × 100 mm Fläche, die in einer Entfernung von 10 mm durch Hartgummistäbe auseinandergehalten waren, in einer 10 volumenprocentigen Schwefelsäure. Er formirte die Platten entweder durch das wiederholte Laden Planté's oder durch Behandlung mit Salpetersäure. Im letzteren Falle fand er, abweichend von Planté, dass nicht 50 procentige Salpetersäure, sondern 20 procentige (Volumenprocent) die beste Wirkung gab, wenn die Platten 10 bis 12 Stunden darin gelegen hatten.

Häberlein prüfte zunächst die Frage, ob der Widerstand des Elementes wirklich jenen schnellen Zuwachs zeigt, den er nach den früheren Untersuchungen zu haben scheint. Während Hallwachs die Potentialdifferenz, Intensität und Widerstand beobachtete und daraus e berechnete nach der Formel: $e' = e - iw$, beobachtete Häberlein e', e und i und berechnete daraus w. Aus einer derartigen Versuchstabelle würde sich ergeben, dass nach dem Abfall der elektromotorischen Kraft der Widerstand bis zu Grössen ansteigen müsste, welche leicht mit Telephon und Wechselströmen hätten bestimmt werden müssen. Da sich nun zeigte, dass diese Bestimmungen fehlschlugen, untersuchte Häberlein die Sachlage genauer. Er beobachtete schnell hintereinander i und e', dann öffnete er den Entladungsstrom, während das auf Spannungsmessung geschaltete Galvanometer noch den Ausschlag α für e' anzeigte; beim Oeffnen wuchs der Ausschlag momentan auf α', während er beim Schliessen wieder α gab. Durch geeignete Wahl des eingeschalteten Widerstandes hatte er nun dafür gesorgt, dass 100 Skalentheilen Ausschlag genau 2 Volt Spannung entsprachen, dann ist $e - e' = 2(\alpha' - \alpha.)$ Volt, und der innere Widerstand $w = \frac{2(\alpha' - \alpha)}{i}$ Ohm. Es wurde dann w genau gemessen. Aus den zahlreichen Beobachtungen gebe ich folgende Tabelle, worin die verschiedenen Grössen in Volt, Ampère und Ohm angegeben sind.

Zeit	e′	i	e—e	w berechnet	w gemessen
3^h30^m	1,937	0,399	0,033	0,083	0,081
4^h0	1,936	0,399	0,033	0,083	0,081
4^h30	1,930	0,396	0,034	0,086	0,082
5^h0	1,917	0,394	0,034	0,086	0,082
5^h30	1,899	0,390	0,040	0,103	0,096
6^h0	1,868	0,383	0 066	0,172	0,162
6^h25	Die Potentialdifferenz fiel schnell ab				
6^h30	—	0,049	1,240	25,3	<0,5
6^h37	—	0,030	1,414	47,1	<0,5
3^h	1,938	0,395	0,030	0,076	0,074
4^h	1,932	0,394	0,030	0,076	0,075
5^h	1,925	0,391	0,030	0,077	0,074
6^h	1,907	0,367	0,045	0,123	0,113
6^h50^m	1,799	0,349	0,083	0,238	0,229
7^h	—	0,343	0,120	0,350	<0,5
7^h5	—	0,092	1,330	14,5	<0,5
7^h8	—	0,027	1,410	52,2	<0,5
7^h18	offen: e = 1,621				

Es zeigt sich also, dass der Widerstand an dem schnellen Abfall der Potentialdifferenz nicht mit einem entsprechenden Anwachsen theilnimmt, und dass auch die elektromotorische Kraft wohl abfällt, aber nicht in demselben Maasse wie die Klemmenspannung. Letzteres zeigen folgende Beobachtungen:

Zeit	e′	e
4^h	1,973	2,005
5^h	1,959	1,992
6^h	1,931	1,975
6^h30^m	1,908	1,970
6^h50^m	1,350	1,951
6^h55^m	0,112	1,573
7^h	0,068	1,545
11^h	1,913	1,950
12^h	1,897	1,941
1^h	1,142	1,802
1^h5^m	0,655	1,62
1^h7^m	offen	1,72
1^h15^m	„	1,814

Auch die Frölich'sche Abänderung[37]) der Brückenverzweigung lässt sich bei der Bestimmung des inneren Widerstandes eines Akkumulators anwenden, doch scheint dieselbe nicht all-

[37]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 483 und 1888, p. 137.

seitig Beachtung gefunden zu haben. Ebenfalls die Brückenverzweigung unter Benutzung des Telephons (nach Kohlrausch) benutzt Boccali[38]) zur Widerstandsmessung im Akkumulator während der Ladung und Entladung. Es bedeutet in Fig. 48 für den Ladungsvorgang A den Akkumulator, W einen geringen Widerstand von 0,0033 Ω, D eine kleine Dynamomaschine mit einem Vorschalt-Widerstand R, d die Messbrücke aus Nickelin von 1 m Länge und 0,5 mm Durchmesser. Um mit einem Telephon messen zu können bedarf es nicht eines Induktoriums, man kann die regelmässigen Pulsationen des Stromes der Maschine, welche durch die beschränkte Anzahl der Anker von selbst entstehen, direkt verwerthen. Boccali benutzte einen Akkumulator von Farbaky und Schenek von sehr geringem Widerstand. Das Telephon der Brücke kann an alle Punkte 1, 2, 3, 4 durch

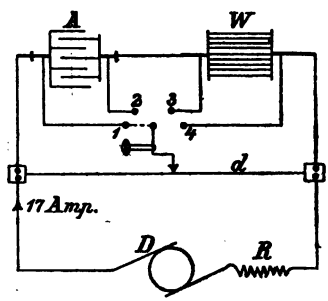


Fig. 48.

Quecksilbernäpfchen leicht angelegt werden. Verschiebt man den Kontakt am Messdraht bis zum Tonminimum, so ist das Verhältniss der Drahtlängen gleich dem Verhältniss der Widerstände in A und W. Auf diese Weise konstatirte er während der Ladung durch 17 A:

nach	2	Stunden	0,0017 Ω
„	4	„	0,0015 „
„	5	„	0,0022 „
„	6	„	0,0024 „

Während der letzten beiden Beobachtungen war eine heftige Gasentwickelung zu bemerken. Diese Gasentwickelung erhöht also den Widerstand ganz erheblich.

[38]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 51.

Um dieselbe Methode auch bei der Entladung anzuwenden ist nur nöthig, die Dynamomaschine durch einen Interruptor zu ersetzen und den Messdraht so stark zu wählen, dass er den ganzen Strom aufzunehmen im Stande ist. Boccali schaltete in $W = 0{,}007\ \Omega$ und in $R = 1—8\ \Omega$ ein, der Messdraht war 1,8 mm stark. Entladen wurde mit 16,6 A und ergab die Messung an den 4 Punkten

zu	Anfang	0,0022 Ω
nach	1 Stunde	0,0025 „
„	3 „	0,0028 „
„	4 „	0,0030 „

Eine andere Methode der Brückenverzweigung hat Uppenborn[39]) für die Bestimmung des inneren Widerstandes von Ele-

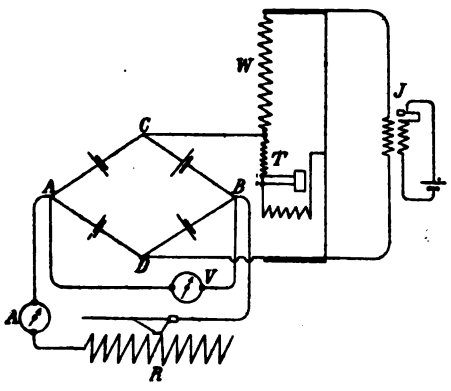


Fig. 49.

menten und auch Akkumulatoren angegeben, bei welcher der Widerstand als Funktion der Stromstärke gemessen wird. In Fig. 49 sind in den Zweigen ACBD vier möglichst gleichartige Elemente, so eingeschaltet, dass zwischen C und D die Summe der elektromotorischen Kraft = 0 ist. Zwischen A und B hat man ebenso die Möglichkeit Stromstärke und Spannung zu messen, ohne die Widerstandsmessung zwischen C und D irgend zu beeinflussen. An C und D werden daher die Leitungen vom Induktor J angelegt und der Widerstand nach der Kohlrausch'schen Methode mit Telephon T und Messdraht gemessen. Es ergab sich

[39]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 157.

dabei eine deutliche Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke. Es wurden untersucht unter andern 4 Meidinger'sche Elemente, bei denen die Bittersalzlösung durch einfaches Brunnenwasser ersetzt war. Es fanden sich bei

0,00153	A.	ein	Widerstand	von 368 Ω
0,0044	„	„	„	„ 352 „
0,005	„	„	„	„ 346 „
0,0051	„	„	„	„ 343 „
0,0053	„	„	„	„ 344 „
0,0064	„	„	„	„ 343 „

Bei 4 Leclanché-Elementen war bei

0,0058	A.	ein	Widerstand	von 0,262 Ω
1,26	„	„	„	„ 0,184 „

Den Grund für diese Abnahme des Widerstandes mit zunehmender Stromstärke sucht Uppenborn richtig an den Elektrodenoberflächen. Es ist eben nichts anderes als der sogenannte Uebergangswiderstand, welcher bei jeder Elektrolyse auch unabhängig von der Gaspolarisation als Funktion der Stromdichtigkeit auftritt, und bald durch Oberflächenveränderung, bald durch Concentrationsunterschiede seine einfache Erklärung findet. Dass dieser von der Stromdichtigkeit abhängt, ist übrigens auch von Wiedemann unzweideutig ausgesprochen[40]). Es ist jedoch das Verdienst Uppenborn's, auch für galvanische Elemente den Nachweis erbracht zu haben und speciell die technischen Kreise auf diese Abhängigkeit aufmerksam gemacht zu haben.

Die Veröffentlichung von Uppenborn hat nun Herrn Frölich[41]) veranlasst, auf seine früheren Darlegungen über die Widerstandsmessung mit der Brückenverzweigung zurückzukommen, in welchen er nachgewiesen hat, dass man damit den wahren Widerstand des Elementes nicht messen könne, sondern nur eine Grösse u, die mit der Spannungsdifferenz p, der elektromotorischen Kraft e, den wahren Widerstand w und der Stromstärke i durch die Gleichung

$$u = -\frac{dp}{di} = -\frac{d(e-iw)}{di} = -\frac{de}{di} + \frac{d(iw)}{di} = w + i\frac{dw}{di} - \frac{de}{di}$$

[40]) Wiedemann: Lehre von der Elektricität Bd. 1, p. 484. 1882, und Bd. 2, p. 626. 1883. Vergleiche auch meine Darstellung des Uebergangswiderstandes: Hoppe, Die Akkumulatoren für Elektricität, 1. Aufl. 1888, p. 68 ff.

[41]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 370.

verbunden ist. Dabei ist vorausgesetzt, dass die beiden zur Verwendung gelangenden Ströme wenig von einander verschieden sind. Haben die beiden Stromstärken eine endliche Differenz, so geht die Gleichung über in

$$u = w + i_1 \cdot \frac{w_1 - w}{i_1 - i} - \frac{e_1 - e}{i_1 - i} = w_1 + i\frac{w_1 - w}{i_1 - i} - \frac{e_1 - e}{i_1 - i}.$$

Da alle bisherigen Methoden 2 Stromstärken erfordern, so gilt diese Gleichung für alle Methoden, auch die Uppenborn's. Es kann nun als feststehend angesehen werden, dass die elektromotorische Kraft von der Stromstärke unabhängig ist, dann fällt also das letzte Glied fort aus den Gleichungen. Dehnt man die Messung über den ganzen Bereich der Stromstärken aus, so kann man den wahren Widerstand berechnen durch Integration. Es ist nämlich:

$$\int_0^i u\,di = \Sigma_0^i w_i = iw_i;\ \text{d. h. } w_i = \frac{1}{i}\int_0^i u\,di,$$

wenn w_i den Widerstand für die Stromstärke i bedeutet.

Um die Anwendung der 4 Elemente der Uppenborn'schen Methode zu vermeiden, wendet Frölich die durch Fig. 50

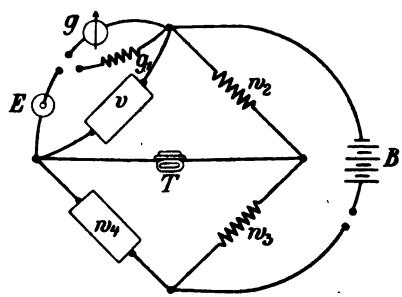


Fig. 50.

dargestellte an. Dabei bedeutet B eine Batterie, welcher der Arbeitsstrom entnommen wird; w_2, w_3 sind feste Widerstände, v und w_4 veränderliche Widerstandssätze, dann ist w_3 und w_4 so zu wählen, dass wenn v sehr gross oder ∞ ist, der Strom im zu bestimmenden Elemente E klein ist, w_2 wird nahezu gleich dem Widerstande von E gewählt, g ist ein Torsionsgalvanometer, g_1 ein Widerstand gleich dem des Torsionsgalvanometers. In der Brücke liegt das Telephon. An die Stelle der von Kohlrausch ver-

wendeten Induktionsströme tritt hier ein Batteriestrom, der durch ein rotirendes Kontaktrad alternirend geöffnet und geschlossen wird. Zunächst wird eingeschaltet hinter dem Elemente E der Widerstand g_1, dadurch bestimmt man den Widerstand w in E, dann wird statt g_1 das Galvanometer g eingeschaltet und man hat die Stromstärke. Durch Veränderung des Widerstandes v kann man alle möglichen Stromstärken durch das Element E senden. Aus der Integration der Werthe für u findet man endlich den wahren Widerstand w.

142. Es ist nun von besonderem Interesse zu sehen, dass während des jähen Abfalls bei offener Kette sich wieder eine elektromotorische Kraft zeigt von nahezu derselben Grösse wie vor dem Abfall. Da der innere Widerstand nach Obigem nicht die Ursache dieser Erscheinung ist, kann in der That nur ein sekundärer Vorgang die Ursache sein, und als solcher bietet sich die eintretende Gaspolarisation an den Elektroden dar. Die Wirksamkeit des Sekundärelementes beruht ja darauf, dass die Zersetzungsprodukte des Elektrolyts in statu nascendi von den Elektroden aufgenommen werden. So lange der Sauerstoff an der negativen Elektrode während der Entladung oxydirend, und der Wasserstoff an der positiven Platte reducirend auftritt, bleibt der Akkumulator ziemlich unverändert; sobald dies jedoch nicht mehr geschieht, muss die Ansammlung der freien Gase auf den Platten eine Gegenkraft bedingen, die den plötzlichen Abfall sowohl, wie auch die „Erholung" des Elementes nach einer Ruhepause erklärt.

Auch bei der Ladung zeigt sich der schädliche Einfluss der Gasbildung an den Elektroden. In mehreren Versuchsreihen ergab sich, dass, sobald Gasentwickelung eintrat, die Uebereinstimmung der beobachteten Werthe des inneren Widerstandes W mit den aus der Formel $E = E' - J \cdot W$ berechneten aufhörte.

Aus verschiedenen Versuchen, auch denen von Streintz und Aulinger, folgt, dass die elektromotorische Kraft von Bleisuperoxyd und reinem Blei in Schwefelsäure = 2,2 Volt ist. Zeigt sich also bei der Ladung und Entladung eine höhere oder niedrigere Kraft, so kann das nur von einer Veränderung der Elektroden herrühren. Welcher Art diese ist, wird in dem einzelnen Falle schwer zu sagen sein. Durch die gleichartige Wirkung der bei der Ladung an der negativen Elektrode abgeschiedenen Wasserstoffbelegungen wird zunächst nach dem Auf-

hören der Ladung eine höhere elektromotorische Kraft bis zu 2,9 Volt beobachtet werden können. Nachdem die Wasserstoffbedeckung beseitigt ist und die Kraft das normale Maass 2,2 Volt erreicht hat, wird durch eine theilweise Oxydation der negativen Elektrode die Kraft auf 2 bis 1,9 Volt sinken und sich ziemlich lange konstant erhalten, bis durch die im entgegengesetzten Sinne stattfindende Belegung beider Platten mit Gasen der scheinbare Verfall eintritt. Wenn dies im allgemeinen der Verlauf ist, so erfordert jeder einzelne Fall doch seine specielle Untersuchung; denn durch die verschiedenen, möglichen, sekundären Vorgänge an beiden Platten kann eine derartige Wirkung an einer von beiden oder an beiden Elektroden stattfinden und dadurch können die Erscheinungsgründe sehr komplicirt werden.

143. Für die praktische Verwerthung ergeben sich nun aus der Ueberlegung, dass die freien elektrolytischen Gase an den Elektroden nicht fruchtbar sind, sofort eine Reihe von Vorschriften, welche die möglichst hohe Ausnutzung des Akkumulators bezwecken. Das Auftreten freier Gase wird immer dann erfolgen, wenn die entwickelte Gasmenge für die Oberfläche zu gross ist. Daraus folgt, dass die Stromdichte unter einer gewissen Grenze bleiben muss, besonders gilt dies für den Schluss der Ladung, während zu Beginn derselben die Platten eine grosse Gasmenge aufzunehmen im Stande sind. Schon aus Hallwachs' Zahlen ergab sich, dass bei einer bestimmten Kraft ein Maximum des Nutzeffekts erzielt wurde, wenn nämlich die Intensität des Stromes zwischen 4 und 11 Ampère lag. Für jedes Element wird das besonders zu bestimmen sein. Darum schreibt die Elektric. Power Storage Comp. für ihre G Platten vor[42]), dass die Ladung mit 3 Amp. für jede positive Platte stattfinden soll, und die Entladung höchstens 4 Ampère betragen darf für jede positive Platte.

In gleicher Weise wird nach Oxydation der positiven und Reduktion der negativen Platte der ladende Strom freie Gase an den Elektroden anhäufen, die in ihrer Existenz eine hohe Gegenkraft darstellen; da sie aber nach Aufhören der Ladung selbst unthätig sind, wird die Energie, welche zur Erzeugung der Gase nothwendig war, verloren sein. Man hat also mit dem Laden aufzuhören, wenn diese Gasentwickelung in grösserem Maasse, das sogenannte „Kochen", eintritt.

---

[42]) Kompletes Handbuch über die Behandlung von Akkumulatoren von D. Salomons, deutsch von Huber 1887.

Es ist kaum glaublich, dass noch bis in die neueste Zeit, obwohl ich bereits vor 3 Jahren den Einfluss des „Kochens" auseinander gesetzt habe, nicht nur in untergeordneten Anlagen, sondern sogar in grossen Centralstationen munter darauf los gekocht wird, als ob die Gasentwickelung gar kein Geld kostete. Das Resultat solch grundlosen Verfahrens muss natürlich eine überaus ungleichmässige, oft ganz minimale Grösse des „Nutzeffekts" sein, daneben werden die so behandelten Akkumulatoren einem baldigen Untergange geweiht sein. Derartige Wahrnehmungen lagen dem Vortrage des Herrn Ross[43]) zu Grunde, mit welchen derselbe einen Feldzug gegen die Akkumulatoren unternahm. Herr Ross theilt in seinem Vortrage die Zahlen von der Barmener und Darmstädter Centrale mit, während er die der Centrale Dessau, wo die Nutzeffekte den anderweitig gemessenen Werthen von 82 bis 90 Proc. entsprechen, unterdrückt. Von den für Barmen und Darmstadt mitgetheilten Zahlen hebe ich nur die von Barmen heraus, weshalb, wird gleich ersichtlich sein. Die folgende Tabelle ist in Columne 1, 2 und 3 den Mittheilungen des Herrn Ross entlehnt, ich füge die Berechnung des Nutzeffekts hinzu in Col. 4.

1 Datum 1890	2 Ladung in Volt-Ampère	3 Entladung in Volt-Ampère	4 Nutzeffekt %
Mai 1.	169259	46624	27,5
„ 2.	155932	50129	32,1
„ 3.	129509	71256	55,0
„ 4.	169639	53895	31,8
„ 5.	154499	52658	34,1
„ 6.	156872	51854	33,0
„ 7.	165243	47112	29,1
„ 8.	143126	54213	37,9
„ 9.	97762	47105	48,1
„ 10.	117590	72510	61,6
Sept. 20.	209130	132140	63,2
„ 21.	125795	103474	82,25
„ 22.	230028	89230	38,8
„ 23.	218503	84716	38,8
„ 24.	220831	68132	30,8
„ 25.	195223	128087	65,6
„ 26.	202300	111656	55,1
„ 27.	176270	171532	97,3
„ 28.	206134	101500	49,2

[43]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 91.

Herr Ross hält sich nun für berechtigt aus den angeführten Zahlen den Mittelwerth zu ziehen und nimmt dann diesen Nutzeffekt in der ersten Periode von 37 %, in der zweiten von 55,8 % zur Grundlage seiner weiteren Rechnungen, aus denen hervorgehen soll, dass die Akkumulatoren nichts taugten. Würde Herr Ross nicht mehrfach bei dem Vortrage seine Objektivität und Wissenschaftlichkeit hervorgehoben haben, wir würden uns mit den Zahlen nicht weiter beschäftigen und ihm als Vertreter des Wechselstromes schon manches zu Gute halten. Allein es ist wissenschaftlich und objektiv doch zweifellos die erste Vorschrift, welche man bei physikalischen Beobachtungen zu beachten hat, dass man nicht einander widersprechende Zahlen zu Mittelwerthen vereinigen darf. Es ist bei derartigen Ergebnissen zweifellos die Pflicht des Experimentators nach den Ursachen solcher Widersprüche zu suchen, wenn anders derselbe den Anspruch erheben will, wissenschaftlich und objektiv zu sein. Nun wird doch selbst ein Nichtphysiker einsehen, dass wenn die Akkumulatoren am 21. September 82,25 % Nutzeffekt, am folgenden Tage 38,8 %, dann 3 Tage später 65,6 % und wieder zwei Tage später gar 97,3 % Nutzeffekt ergeben, ohne dass in der Zwischenzeit etwas an den Apparaten geändert ist, die Akkumulatoren sicherlich nicht die Schuld an den niedrigen Nutzeffekten haben. Hätte Herr Ross beachtet, was ich bereits vor 3 Jahren über das „Kochen" und den Ladungsvorgang geschrieben habe, oder hätte er von Waltenhofen's Bemerkung beachtet, dass man sicher sei, den Akkumulator völlig geladen zu haben, wenn die vorherige Entladung 75 % der Neuladung betrüge, so würde es ihm nicht schwer geworden sein, den Schuldigen zu entdecken. Wenn z. B. am 20. September 220831 V.A. hineingeladen werden, nachdem Tags zuvor 84716 V.A. entnommen sind, so heisst das nichts anders, als der die Ladung leitende Beamte hat 107876 V.A. gebraucht, um Gas zu entwickeln, denn mit 112955 V.A. hatte er die Akkumulatorenbatterie bis auf die höchste Aufnahmefähigkeit geladen. Ob dem Beaufsichtiger der Akkumulatoren diese Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwickelung von der Fabrik vorgeschrieben ist, oder ob sie der Initiative des Beamten entspringt, weiss ich nicht, dass dieselbe aber nicht nur unnütz, sondern schädlich ist, habe ich mehrfach auseinandergesetzt. Dass bei diesem „Kochen" thatsächlich die Platten ruinirt werden, zeigt ausser in vielen andern Fällen auch die Barmener Centrale,

wo bereits im Sommer 1889 so zahlreiche Kurzschlüsse zwischen den Platten eingetreten waren, dass die ganze Batterie einer sehr umfassenden Rekonstruktion bedurfte. Da Herr Ross für Darmstadt ein Monatsmittel in Ampère-Stunden giebt, ist eine Diskussion dieser Zahlen ganz ausgeschlossen. Es wird in Darmstadt übrigens ähnlich verfahren sein, wie in Barmen. Ich schliesse das aus der verhältnissmässig bald eingetretenen Reparatur. Gewiss bedarf ein Akkumulator im Betriebe keiner sehr schwierigen Wartung, aber wie jede Dampfmaschine ruinirt werden kann, so kann es auch eine Akkumulatorenbatterie, und wenn man oft die Vorschrift findet, es soll die Entladung nicht zu weit getrieben werden, so wäre mindestens ebenso wichtig eine Vorschrift: „man soll den Akkumulator nicht als Gasentwickler benutzen." Nach dem Vorstehenden wird es nicht nöthig sein auf die weiteren Ausführungen des Vortrages von Herrn Ross einzugehen. Sie finden übrigens eine interessante Beleuchtung durch den späteren Vortrag des Herrn Nordmann[44]), sowie durch die Erklärung der Leitung der Centrale Barmen[45]), dass Herrn Ross ausdrücklich mitgetheilt sei, an jenen Tagen habe eine Ueberladung der Akkumulatoren stattgefunden. Freilich sehe ich nicht ein, aus welchem Grunde diese Ueberladung stattgefunden hat. Auf das finanzielle Ergebniss werde ich später noch mit einigen Worten einzugehen Gelegenheit haben, hier interessirte uns nur der Nutzeffekt, und zwar der bei normalem Betriebe.

Es muss ferner betont werden, dass der beim Akkumulator nothwenig auftretende Verlust nach unserer Darstellung wesentlich abhängt von der Grösse des inneren Widerstandes im Element, es ist also Sorge zu tragen, diesen möglichst klein zu machen, was durch möglichst nahe Aufstellung der Elektroden und durch Vergrösserung der Platten erreicht werden kann. Ein weiterer Punkt ist die langsame Oxydation der negativen Elektrode, wenn das Element geladen stehen bleibt. Wir haben schon hervorgehoben, dass durch diese Oxydation die elektromotorische Kraft unter den normalen Werth herabsinkt. Eine weitere Abnahme erfolgt durch die „Lokalaktion" an der positiven Platte. Um beides möglichst zu vermeiden, muss Ladung und Entladung nur geringen Zwischenraum haben.

---

[44]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 170.
[45]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 184.

Unter Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln ist es Häberlein gelungen, Elemente, die nur kleine Elektroden hatten, doch mit einem Nutzeffekt von 87 bis 92 % zu verwenden, und er meint, es sei durch Vergrösserung der Platten wohl möglich, auf 95 % Nutzeffekt zu kommen. Im Experimentirzimmer wird diese Möglichkeit zugegeben werden können, allein in der Praxis wird schon diese Leistung von ca. 90 % als eine ungemein günstige bezeichnet werden müssen. Denn wenn man auch nicht, wie es bei den Versuchen der fanzösischen Kommisson und bei Hallwachs' Untersuchungen geschah, 12 Stunden, ja ganze Tage, zwischen Ladung und Entladung liegen lässt, so wird doch immer ein grösserer Zeitraum zwischen der Ladung und Entladung liegen können, und dadurch ein geringer Nutzeffekt erzielt werden.

Eine Berechnung der Leistungsfähigkeit des Akkumulators durch den Wärmewerth der Arbeit von v. Waltenhofen[46]) stützt sich auf das Vorhandensein von reiner Bleiglätte auf beiden Elektroden. Da dies höchstens bei den Reckenzaun'schen Akkumulatoren der Fall ist, begnügen wir uns damit, auf diese Arbeit hier aufmerksam zu machen und sie dem Studium zu empfehlen.

144. Um eine Berechnung der E. M. K. aus der Wärmetönung bei den verschiedenen Kombinationen eines Bleiakkumulators, eventuell unter Benutzung von Mangan zu ermöglichen, gebe ich die nachstehende Tabelle, deren Angaben ich Naumann's Lehrbuch entnehme[47]). Für die Art der Berechnung verweise ich auf dies Lehrbuch, sowie auf die Arbeit Braun's[48]) über die Berechnung galvanischer Elemente. Die Wärmeentwickelung ist in Kalorien gegeben.

Reaktion	Wärmeentwickelung	Bemerkungen
H_2, O	68360	
H_2 O, O	— 23070	Thomsen
H_2 O + O	— 21600	Berthelot
H_2, O_2, Aq.	45290	
O_2 + O = Ozon	— 29600	

[46]) Centralbl. für Elektr. 1888, p. 218.
[47]) Lehr- und Handbuch der Thermochemie von Dr. A. Naumann 1882.
[48]) Wiedem. Annal. Bd. 5, p. 182, 1878; Bd. 16, p. 561, 1882.

Reaktion	Wärme-entwickelung	Bemerkungen
SO_2, O	32160	
SO_2, O, Aq.	71330	
SO_2, O_2, H_2	121840	
SO_2, H_2 O	21320	
H_2 SO_4, Aq.	17850	
SO_3, Aq.	39170	
S, O_2	71070	
S, O_4, H_2 Aq.	210760	
Pb, O	50300	
Pb, Br_2	64450	
Pb, Br_2, Aq.	54410	Das Bromid als Lösung
Pb, Cl_2	82770	
Pb, Cl_2, Aq.	75976	Das Chlorid als Lösung
Pb, O_2 SO_2	145130	
Pb O, 2 H Cl	56830	
Pb O, 2 H Br	65630	
Pb O, 2 H Cl Aq.	22190	
Pb O, 2 H Br Aq.	25750	
Pb O, SO_3 Aq.	23500	Das Sulfat völlig niedergeschlagen
Pb, O, SO_3 Aq.	73800	
Pb, O, 2 H Cl Aq.	16790	Das Chlorid völlig niedergeschlagen
Pb, O, 2 H Cl Aq.	15390	Das Chlorid bleibt in der Lösung
Pb O, 2 N H O_3 Aq.	17770	
Pb O, 2 C_2 H_4 O_2 Aq.	15460	
Pb, O, N_2 O_5 Aq.	68070	
Pb, O_2, N_2 O_4	109510	(Lösungswärme —7610)
Pb, O_2, 2 SO_3, 4 H_2 O	145490	(„ —8540)
Pb, S	20400	
Pb N_2 O_6 Aq., S H_2 Aq.	11430	
Pb O, C O_2	22580	
Pb, O_2, C O	139690	
Mn, O, H_2 O	94770	
Mn, O_2, H_2 O	116280	
Mn, O_2, SO_4, 4 H_2 O	190810	
Mn, O_2, SO_3, 5 H_2 O	192540	
Mn, Cl_2	111990	
Mn Cl_2, Aq.	16010	Lösungswärme
Mn SO_4 4 H_2 O, Aq.	1770	„
Mn SO_4 5 H_2 O, Aq.	40	„
Mn, O, SO_3 Aq.	121250	Sulfat in wässriger Lösung
Mn, Cl_2, Aq.	128000	Chlorür

B. Versuchsresultate an einzelnen Typen.

a) Die Akkumulatoren der El. Power Storage Comp.

145. Diese Zellen sind zunächst von der Ausstellungskommission in Wien[1]) einer eingehenden Prüfung unterzogen. Zwei Elemente, jedes aus 18 Platten bestehend und von dem Gesammtgewicht 43 kg, wurden der Prüfungskommission übergeben als „vollständig geladen". Sie wurden sofort entladen mit 30 Ampère Stromstärke, und ergab das erste 1,15 Stundenpferdekraft, das zweite 1,08 Stundenpferdekraft. Darauf wurden beide von der Kommission in 27 Stunden 13 Minuten mit einer anfänglichen Stromstärke von 21,65 Ampère und am Schluss mit einer Stärke von 11,1 Ampère geladen. Die Klemmenspannung war zu Anfang der Ladung 4,83, zum Schluss 4,66 Volt. Die Ladungsarbeit belief sich auf 2,4 Stundenpferdekraft.

Drei Stunden nach Vollendung der Ladung begann man mit dem Entladen und setzte es 15 Stunden 25 Minuten fort mit einer anfänglichen Stromstärke von 29,6 Ampère und einer Spannung von 4,14 Volt. Zum Schluss betrug die Stromstärke 25,8 Ampère und die Spannung 3,78 Volt. Dabei wurden 2,14 Stundenpferde wieder erhalten.

Das Güteverhältniss beträgt danach 89 %. Für die Berechnung des Nutzeffektes müsste der Widerstand gemessen sein und zu der Ladungsarbeit $\int J^2 \cdot W \cdot dt$ hinzugefügt werden. Es wurde jedoch die Arbeit gemessen durch die Stromstärke J und die Klemmenspannung E', also die Arbeit $= J \cdot E'/736$ gesetzt.

146. Nach Angaben von Zacharias[2]) wurde eine Anzahl Zellen (wieviel ist nicht angegeben), jede mit einem Plattengewicht von 12 kg während $5^1/_2$ Stunden geladen mit der anfänglichen Stromstärke 29,96 Ampère, während der letzten zwei Stunden ging dieselbe allmählich auf 27,82 Ampère herunter, die Spannung betrug für jede Zelle 2,4 Volt. Das Entladen erfolgte in 3 Stunden mit einer anfänglichen Stromstärke von 55,64 Ampère, die nach 15 Minuten auf 47,08 herabsank, um nach Verlauf von weiteren $^3/_4$ Stunden auf 45 Ampère zu fallen. Mit

[1]) Das Certificat ist abgedruckt in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885, Bd. 29, p. 584.

[2]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 184.

diesem Werthe blieb die Stromstärke etwas über eine Stunde konstant, und sank im Verlauf der letzten Viertelstunde ziemlich schnell von 43,44 auf 41,9 Ampère. Die Spannung jeder Zelle betrug durchschnittlich 1,9 Volt. Die mittlere Stromstärke war 29,15 Ampère und die Spannung während der Ladung 2,4 Volt; für die Entladung sind die Mittelwerthe 45,79 Ampère, resp. 1,9 Volt. Daraus folgt, dass 90 % der Ampèrestunden und 72 % elektrische Energie wieder gewonnen wurden.

147. Rühlmann[3]) giebt in seinem ausführlichen Aufsatze über die Akkumulatoren der El. Pow. Storage Comp. für eine Zelle des Typus 15 L vom Gesammtgewicht 50 kg folgende Tabelle:

Stromstärke	Spannung	Ampère-Stunden	specif. Gewicht	Widerstand in Ohm	Energie in Voltampère	Wirkungsgrad
	Am Schluss der Ladung					
30	2,28	403	1,210	0,0012	919	91 % Stundenampère
	Am Schluss der Entladung					
37	1,88	367	1,150	0,0028	719	77 % Voltampère

Freilich hat Rühlmann die Beobachtungen nicht selbst gemacht, sondern sie dem Beobachtungsjournal der Fabrik in Millwall entnommen, doch scheinen die Zahlen zuverlässig zu sein.

Als Resultat der jahrelangen Prüfung an Tausenden von Zellen ergiebt sich nach jenem Journal ein Wiedererhalten von 85 bis 90 % Ampèrestunden, und 74 bis 80 % Voltampère. Für 1 kg Elektrodengewicht kann man bei dieser Type 6 bis 7 Ampèrestunden rechnen, bei einer mittleren Spannung von 2 Volt. Bei den Platten der S-Type erhält man fast die doppelte Kapazität, dafür sind sie aber auch nicht so dauerhaft, wie jene. Ueberhaupt kann man Beanspruchung und Dauerhaftigkeit in gewissem Sinne als entgegengesetzte Ziele betrachten. Beim Entladen soll man, um letzterer Anforderung zu genügen, nicht unter eine Spannung von 1,98 Volt herabgehen, während für die möglichst grosse Ausnutzung natürlich bedeutend grössere Spannungsverluste noch ruhig angesehen werden müssen.

148. Kohlrausch untersuchte[4]) die von dem Licenzinhaber für Deutschland, S. L. Huber, konstruirten Akkumulatoren, welche

[3]) Elektr. Zeitschrift 1886, p. 404.
[4]) Elektr. Zeitschrift 1887, p. 228.

sich von den englischen nur durch Anwendung des Julien'schen Metalls aus 4% Antimon und 96% Blei für die Konstruktion der Gerippe der positiven Platten unterscheiden. Da dies für die Arbeit des Akkumulators gleichgültig ist, so ist der von Kohlrausch erhaltene Werth direkt auch für die El. Power Storage Company-Akkumulatoren gültig. Es waren dies Akkumulatoren, wie sie Huber für den Strassenbahnbetrieb konstruirt hat, vom Gesammtgewicht 12,5 kg, mit 7 positiven und 8 negativen Platten von 15 × 15 qcm Oberfläche. Der normale Ladungs- und Entladungsstrom betrug 20 Amp., also die Stromdichte 20/31,5 = 0,635 Amp. pro qdm; das spec. Gewicht der verdünnten Schwefelsäure nach geschehener Ladung soll 1,2 sein. Sechs solcher Zellen lud Kohlrausch einige Wochen alltäglich mit 20 Amp. und entlud sie bald nach der Ladung mit einer mittleren Stromstärke von 21 Amp. Die Stromstärke beobachtete er an einem Federgalvanometer. Die Klemmenspannung war bei Beginn der Ladung 2,1 Volt, zum Schluss 2,35 bis 2,4 Volt, dann trat Gasentwickelung ein und die Ladung wurde abgebrochen. Jetzt zeigte die offene Zelle nach wenigen Minuten 2,1 Volt. Zu Beginn der Entladung war die Spannung 2,05 Volt in der offenen Säule und 1,95 in der geschlossenen, sie fiel anfangs sehr langsam, während 3 Stunden 20 Minuten auf 1,85 Volt, um von da an schneller zu fallen. Bei 1,75 Volt wurde die Entladung beendet, dann zeigte die offene Säule wieder 1,9 Volt. Geladen wurde im Mittel 260 Minuten lang, entladen 238 Min. Während der Ladung gebrauchte der Akkumulator 89,8 Ampèrestunden und 196,2 Stunden-Voltampère. Die Entladung zeigte 81,4 Ampèrestunden und 153,7 Stunden-Voltampère. Es sind also 90,7% Ampèrestunden und 78,4% Voltampère wieder erhalten. Kohlrausch nennt beides Nutzeffekt! Der innere Widerstand war unter 0,0074 Ohm. Als Kapazität giebt Kohlrausch 12 bis 13 Stunden-Voltampère pro kg Elektrodengewicht an, also eine sehr hohe Leistung. Bei längerem Gebrauch dieser beim Versuch noch frischen Elemente steigt die Leistungsfähigkeit. Kohlrausch glaubt daher, dass der von Huber angegebene Entladungswerth von 92 Ampèrestunden wirklich auch von diesen Elementen erreicht wird.

149. Einer recht ausführlichen Untersuchung hat Ayrton[5]) in Verbindung mit anderen die Zellen der El.-Power Storage Comp.

[5]) Elektr. Zeitschrift 1890, pp. 496, 509 u. 520.

unterworfen, sie erstreckte sich auf 20 Zellen der Type von 1888, jede Zelle enthält 2 positive und 3 negative Platten von 23,5 × 23,5 cm. Das Gewicht war:

3 negative Platten	7,76	kg
2 positive „	5,22	„
Ebonitstreifen	0,226	„
Glasgefäss	3,4	„
Säure	10,5	„
Gesammtgewicht	27,106	kg.

Nach einer Reihe von vorläufigen Versuchen wurden die Akkumulatoren durch automatische Umschalter ohne Unterbrechung mit dem constanten Ladestrom von 9 Ampère geladen und mit 10 Ampère konstant entladen. Als Ladungsgrenze wurde 2,4 Volt als Maximalspannung bestimmt, die Entladung wurde bei 1,8 Volt selbständig unterbrochen. Durch diese automatische Ein- und Ausschaltung war es möglich die Akkumulatoren ohne besondere Wartung in Dauerbetrieb zu nehmen, indem nach beendeter Ladung ohne Weiteres die Entladung begann und umgekehrt. Es zeigten nämlich die Zellen Anfangs so erhebliche Residuen früherer Ladung, dass Wirkungsgrade über 100% und Nutzeffekte von nahezu 100% beobachtet wurden. Erst nachdem viele Tage fortgesetzt geladen und entladen war, nahmen die Zellen einen gleichmässigen Charakter an, sodass nun die Entladezeit gleichmässig $10^h\ 10^m$, die Ladezeit $11^h\ 37^m$ betrug, dann erhielt Ayrton durch Integration der Spannungskurve den Nutzeffekt 87,4%, den Wirkungsgrad 97,2%. Ayrton untersuchte nun die Wirkung der Ruhepausen, während welcher die Zellen geladen standen. Dabei zeigte sich, was ich schon oben auseinander setzte, dass die Platten zum Theil entladen werden (die sogenannte stille Entladung), gleichzeitig aber ergab sich, dass dieselben durch solche Ruhepausen leiden, indem auch nicht so bald ihre ursprüngliche Nutzeffekthöhe wieder erreicht wird, sondern erst nach mehrfachem Formiren der Nutzeffekt wieder hergestellt werden kann. Aber eine Beobachtung ist besonders wichtig und meines Wissens sonst noch nicht gemacht, nämlich, dass trotz des wiedererlangten hohen Nutzeffekts die Kapazität sowohl in Bezug auf die Ampèrestunden als auch in Bezug auf die Energie eine dauernde, sehr erhebliche Reduktion durch solche Pausen erfährt. Diese Erscheinung macht es sehr wahrscheinlich, dass die stille Entladung durch eine „Lokalaktion“ in der Platte selbst entsteht, in Folge deren sich eine

Sulfatschicht unter der Superoxydschicht bildet, diese würde theilweise ein Abblättern der aktiven Masse bewirken, theils ein tieferes Eindringen der Ladung verhindern. Leider haben Ayrton und seine Genossen diese Frage nicht weiter erörtert, durch eine sorgfältige Wägung der Platten hätte sich hierüber wahrscheinlich schon ein Urtheil ergeben. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Resultate dieser Art der Beobachtung zusammengestellt:

Entladung			Ladung			Resultat	
Dauer	Ampèrestunden	Wattstunden pro Zelle	Dauer	Ampèrestunden	Wattstunden pro Zelle	Wirkungsgrad	Nutzeffekt
h m			h m			%	%
10 12	101,9	201,7	11 38	104,5	230,7	97,2	87,4[1])
10 0	100	196	11 31	103,8	228,2	96,4	85,8[2])
9 8	91	176,7	10 45	96,8	213,2	94,1	82,8[3])
8 24	82,6	161,3	9 36	86,2	190,5	95,8	84,7[4])
5 21	53,3	104,1	6 30	58,5	128,3	63,6	56,4[5])
7 6	76	149,5	8 12	78,3	173,5	97,1	86,3[6])

Anmerkungen. [1]) Zellen im normalen Zustand.
[2]) Nach 10tägiger Ruhe längere Zeit formirt.
[3]) Nach 12tägiger Ruhe länger formirt.
[4]) Nach 16tägiger Ruhe formirt bis zum Eintritt konstanter Verhältnisse.
[5]) Nach 16tägiger Ruhe erste Entladung und darauf folgende Ladung, das angegebene Resultat ist das Verhältniss von der ersten Entladung nach der Ruhe zu der letzten Ladung vor der Ruhe.
[6]) Die Zellen sind jetzt wieder so lange formirt, dass konstante Verhältnisse vorliegen.

Es mag nochmals darauf hingewiesen werden, dass stets bei 2,4 Volt Spannung die Ladung als beendet anzusehen ist, während die Entladung bei 1,8 Volt aufhört. Es wäre sehr interessant solche Versuche auch mit anderen Akkumulatoren anzustellen, um zu sehen, ob diese Verhältnisse allgemeine Gültigkeit haben. Lässt man die Zellen aber in ungeladenem Zustande stehen, so ist das noch vielmehr verderblich, indem nun eine erheblich längere Zeit erforderlich ist, um die normale Spannung bei der Ladung wieder zu erreichen.

Auch auf die Temperatur und den Widerstand erstreckt sich die Ayrton'sche Untersuchung. Es ergiebt sich, dass die Temperatur während der Ladung wächst, während der Entladung fällt, und zwar um ca. 0,7 bis 1,3° Celsius. In Bezug auf den Widerstand sind die Versuche noch nicht abgeschlossen, indem die Ex-

perimente sich auf alle möglichen Stromstärken erstrecken sollen. Für die normale Ladestärke von 9 Ampère ergab sich als mittlerer Widerstand 0,0045 Ω, für die Entladestärke von 10 Ampère nur 0,0038 Ω. Der Widerstand ist jedoch nicht gleichmässig; bei der Ladung beginnt er mit 0,0035, geht auf 0,0025 herunter, um von der zweiten Ladestunde an erheblich zu steigen bis zum Schluss der Ladung 0,311 erreicht wird. Bei der Entladung beginnt er mit 0,0039 um sich dann längere Zeit nahezu auf 0,0035 zu halten, und nimmt gegen Ende der Entladung zu bis 0,0055 Ω. In Bezug auf die Methode der Messung muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

b) Die Akkumulatoren von Farbaky und Schenek.

150. Die Akkumulatoren sind den Faure-Sellon-Volkmar-Zellen ungemein ähnlich, daher sind die Güteverhältnisse dieser ziemlich dieselben wie bei jenen. Ausser von den Erfindern[6]) sind die Akkumulatoren von A. v. Waltenhofen[7]) untersucht. Erstere erzielten bei einem Akkumulator von 15 kg Gesammtgewicht, welchen sie mit 24,22 Amp. luden und mit 5 Amp. entluden, nur 53,2% Ampèrestunden, die Ladung umfasste 435,79 Ampèrestunden, die Entladung 232 Ampèrestunden. Als sie dagegen mit 15 Ampère die Ladung und mit ebenso starkem Strom die Entladung ausführten, wobei die Stromstärke schliesslich bis auf 10 Ampère sank, erhielten sie 95% Ampèrestunden. Ein Herabgehen bis auf diese Stromstärke ist aber in der Praxis ausgeschlossen. Dieser kommen die Versuche von A. v. Waltenhofen nahe, welcher die Entladung nur bis zu einer Spannungsabnahme von ca. 7% trieb. Dabei erhielt er ca. 91% Ampèrestunden und ca. 78,5% Voltampère wieder. Die Kapazität wird auf 15 Ampèrestunden pro kg Plattengewicht angegeben.

Von Waltenhofen benutzte zu seinem Versuch 26 Zellen, deren Platten 55 × 30 qcm Fläche hatten. In jeder Zelle befanden sich 7 positive und 8 negative Platten. Die Batterie nahm in $10^1/_2$ stündiger Ladung 1119,21 Ampèrestunden und 65090,53 Voltampèrestunden auf. Bei der darauffolgenden Entladung in $6^1/_2$ Stunden wurden 1026,95 Ampèrestunden und 51237,68 Volt-Amp.-St. wieder erhalten, dabei sank die Spannung von 51,4 Volt

[6]) Dingler, Polyt. Journ. 1885, Bd. 257, p. 357.
[7]) Zeitschrift für Elektr. Wien 1886, p. 242.

auf 47,3, d. h. um 7,97%. Der Wirkungsgrad ist demnach in diesem Falle 91,75% Amp.-St. und 78,71% Volt-Amp.-St.

In einem zweiten Versuch mit denselben Zellen ergab sich bei elfstündiger Ladung eine Aufnahme von 1121,86 Ampèrestunden und 65 034,91 Volt-Amp.-St. Die Entladung dauerte wiederum $6^1/_2$ Stunden und lieferte 1019,90 Ampèrestunden und 51 081,27 Volt-Amp.-St., wobei die Klemmenspannung von 51,5 Volt auf 47,7, d. h. um 7,88% sank. Danach wären 90,9% Ampèrestunden und 78,5% Volt-Amp.-St. wieder erhalten. Der innere Widerstand war stets unter 0,001 Ohm.

Es kommen diese v. Waltenhofen'schen Zahlen also den von Kohlrausch für die El. Power Storage Comp.-Akkumulatoren erhaltenen sehr nahe, und ist nicht zu bezweifeln, dass beide Arten gleiche Wirkungsgrade haben innerhalb der Grenzen, wie sie bei den Verschiedenheiten der Platten ein und desselben Fabrikanten auch vorkommen.

Später hat v. Waltenhofen auch die dünnplattigen Akkumulatoren der Herren Farbaky und Schenek mit gothischen Gittern einer Untersuchung unterworfen[8]). Das Plattengewicht dieses aus 5 positiven und 6 negativen Platten bestehenden Akkumulators betrug 15,5 kg, die mittlere Kapazität betrug 175 Ampèrestunden. Da diese Zellen besonders zu dem Zweck gebaut sind, starke Entladungen zu liefern, so wurde der Akkumulator mit einem Strom von 60,73 Ampère entladen, die Spannung fiel in 2 St. 10 Min. nur um 11%, dabei gab der Akkumulator 132 Amp.-St. und 261 Volt-Amp.-St. ab bei einer Stromdichte von 3,9 Amp. für 1 kg Plattengewicht. Das ist eine Stromdichte, wie sie sonst nur den Planté'schen Zellen und den analog gebauten zugemuthet werden darf. — Ein anderer dünnplattiger Akkumulator mit kleinen Dimensionen der Platten, nämlich von $0{,}6 \times 26{,}0 \times 14{,}5$ cm Grösse, und einem Plattengewicht von 21,30 kg lieferte 68 Minuten lang bei einer Spannungsabnahme von ca. 10% einen Strom von 100 Amp., d. h. eine Stromstärke von nahezu 4,7 Amp. für 1 kg Plattengewicht.

151. Aus der schon erwähnten Monographie Scheneks[9]) heben wir folgende Resultate hervor, die auch mutatis mutandis

[8]) Zeitschr. f. Elektr. Wien 1887, p. 305.

[9]) Konstruktion und Wirkungsweise der Akkumulatoren von Schenek. Berlin u. Budapest 1890.

für andere Akkumulatorensysteme Bedeutung haben. Zunächst ist zu beachten die schädliche Wirkung zu starker Ladungsströme und des Ueberladens, ferner der Verlust von Energie durch die Ruhepausen, freilich haben die Erfinder denselben nach 55 tägiger Ruhe nur zu 37,1% bestimmt, nach Ayrton's Experimenten sollte man mehr erwarten. Als Elektrolyt empfiehlt sich 30 procentige Schwefelsäure gegenüber der früher gebrauchten 10 procentigen. In Bezug auf die chemischen Wirkungen sind die Verfasser der Ansicht, dass sich bei der Entladung nur auf der negativen Platte $PbSO_4$ bilde, während auf der positiven PbO_2 zu PbO reducirt werde, so dass die Theile des Elementes sich in folgender Form darstellen, im entladenen Zustand: $- PbSO_4 + H_2O + H_2SO_4 + PbO. +$; im geladenen Zustand: $- Pb + H_2SO_4 + H_2SO_4 + PbO_2 +$. Dass und weshalb wir dieser Ansicht nicht sind, haben wir oben auseinander gesetzt. Auch die + Platte bekommt während der Entladung einen Ueberzug von $PbSO_4$, der nicht erst in der nach der Entladung eintretenden Ruhepause sich bildet.

Die Kapazität eines Akkumulators nimmt ab bei wachsender Intensität des Lade- und Entladestroms über eine gewisse Grenze hinaus, sie hängt ebenfalls von der Dicke der Platten ab, so zwar, dass je dicker die Platten sind, um so geringer die Intensität des Ladestroms sein muss, um die chemische Wirkung hinlänglich tief eindringen zu lassen. Auch ist die Kapazität am grössten, wenn die Säure das specifische Gewicht 1,223—1,256 hat. Ferner zeigt sich als günstigste Disposition, wenn das Säurevolumen gleich dem Volumen der Platten ist.

Zur Bestimmung des Endpunktes von Ladung und Entladung verwirft Schenek mit Recht die von anderer Seite empfohlene Beobachtung des „Kochens", indem dieses sehr unsicher zu bestimmen ist. Einige Gasblasen entweichen immer, besonders Wasserstoff, hört man dagegen erst auf zu laden, wenn mächtige Gasblasen aufsteigen, so hat man schon einen grossen Theil des Ladestroms nutzlos verbraucht. Auch die Bestimmung der Dichtigkeit des Elektrolyts ist bei grossen Batterien zu mühsam, dagegen empfiehlt sich die Spannungsmessung. Als Ladegrenze stellt Schenek die Spannung von 2,33 Volt, für die Entladung 1,9 Volt als Grenze auf. Bei Einhaltung dieser Grenzen ergaben sich folgende Resultate:

Ladung Stromstärke	Entladung Stromstärke	Wirkungsgrad in Amp.-St.	Nutzeffekt in Wattstunden
12 Amp.	16 Amp.	91,52 %	82,71 %
25 „	25 „	90,80 „	76,17 „
50 „	50 „	89,68 „	73,00 „
75 „	75 „	87,45 „	70,47 „

Der niedrige Nutzeffekt erklärt sich bei den starken Strömen nicht nur durch die Grösse der Gasentwickelung und die dadurch bedingte Unfähigkeit der Platten, diese Gase aufzunehmen, sondern auch durch die schnelle Zersetzung der in die Platten eingedrungenen Säure. Diese in den Platten eingeschlossene, sowie die an der Plattenoberfläche anliegende Schicht wird durch den starken Strom so schnell ihres Sulfatgehalts beraubt, dass eine völlige Ersetzung durch intakte Säure nicht stattfindet, es reducirt sich daher der Procentgehalt der Säure in und an der Platte. Sobald man nun den Strom unterbricht, tritt durch Diffusion die Ersetzung des Sulfatgehalts wieder ein, damit steigt die Spannung wieder, das Element erholt sich.

Als Beispiel führe ich folgende Zahlen an. Ein 21,3 kg schwerer Akkumulator wurde in 78 Minuten mit 100 Amp. entladen von 1,95 Volt auf 1,75 Volt Spannung. Als jetzt die Stromstärke durch Einschalten eines Widerstandes auf 50 Amp. gebracht wurde, stieg die Spannung in 10 Minuten wieder auf 1,88 Volt, um erst nach 38 weiteren Minuten auf 1,78 Volt herunterzugehen. Reducirte man die Stromstärke nun auf 10 Amp., so stieg in 4 Stunden die Spannung auf 1,96 Volt und konnten mit dieser Stromstärke dem Element noch 115 Amp.-Stunden entnommen werden.

Auch untersuchte Schenek die sehr schädliche Beimischung des Arsen, welche sich so häufig in der Schwefelsäure findet. Das Arsen wird auf dem weichen Blei der negativen Platten sehr schnell niedergeschlagen und erzeugt hier eine Lokalaktion, wodurch der Akkumulator von selbst schnell entladen wird (cf. § 173).

In Bezug auf die Ladestärke findet Schenek, dass zu Beginn der Ladung mit $^1/_2$ Amp. pro 1 kg Elektrodengewicht zum Schlusse mit $^1/_3$ Amp. geladen werden soll, resp. mit 0,3 bis 0,4 Amp. pro Quadratdecimeter Oberfläche der positiven Platten. Für die Entladung soll die Stromstärke $^2/_3$ Amp. pro 1 kg Elektrode betragen. Auf die Dauer dürfen diese Grenzen nicht über-

schritten werden. Um sich nun bei einer Arbeitsbatterie zu überzeugen, dass jede Zelle in Ordnung ist, genügt es nicht die Spannung der Batterie zu messen. Sind z. B. 54 Akkumulatoren vorhanden, so ist die Ladung normal beendet bei 126 Volt Spannung, dabei kann aber eine oder eine Anzahl von Zellen erheblich niedrigere oder höhere Spannung als 2,33 Volt haben. Es ist daher nöthig von Zeit zu Zeit jede einzelne Zelle zu prüfen, was durch eine kleine Glühlampe, die 2 Volt erfordert, oder durch ein auf Zehntel geaichtes Voltmeter leicht geschehen kann. Das Anbringen von selbständigen Ausschaltern bei den Grenzspannungen und von Sicherheitsschaltungen für zu starke Ströme ist selbstverständlich ausserdem erforderlich. Im Uebrigen verweisen wir auf die Arbeit Schenek's selbst, besonders Anfänger werden ausser dem hier angegebenen noch gar Manches daraus lernen können.

c) Die Akkumulatoren von Reckenzaun und Julien.

152. Durch v. Waltenhofen sind auch die speciell für Strassenbahnzwecke konstruirten Akkumulatoren von Reckenzaun und von Julien geprüft[10]). Im Reckenzaun'schen Akkumulator, auf welchen sich die folgenden Angaben beziehen, haben die elf positiven und zwölf negativen Platten bei einer Dimension von $0{,}37 \times 16{,}5 \times 21{,}4$ cm ein Gewicht von 23,9 kg. Die Messungen hat v. Waltenhofen auf drei verschiedene Weisen gemacht, indem er einmal die Spannung bei offenem Strom bestimmte und mit der Entladung fortfuhr, bis diese von 2,14 Volt auf 1,85 Volt gesunken war. Dass dies unstatthaft ist, habe ich schon oben auseinander gesetzt. Dann setzte zweitens v. Waltenhofen die Entladung fort, bis das specifische Gewicht der Säure von 1,184 auf 1,121 gesunken war. Die anfängliche Polspannung betrug 1,99 Volt und ging auf 1,87 zurück. Die Stärke des Entladungsstromes schwankte zwischen 18 und 20 Amp. Die Entnahme betrug 171,29 Amp.-St. und 329,15 Wattstunden. Die darauf folgende Ladung erforderte, um die Dichte der Säure wieder auf 1,184 zu bringen, 189,86 Amp.-St. und 404,86 Volt-Amp.-Stunden. Es würde sich also ein Güteverhältniss von 90,2% und ein Nutzeffekt von 81,3% ergeben. Nach der dritten, von

[10]) Centralbl. für Elektr. 1888, p. 158.

uns als massgebend bezeichneten Methode, wobei die Klemmenspannung bei geschlossenem Strom und dessen Stärke gemessen wird, ergab sich ein Güteverhältniss von 89,3% Amp.-St. und ein Nutzeffekt von 80,85%.

153. Der Julien'sche Akkumulator, welcher in 3 Zellen je 6 positive und 6 negative Platten von den Abmessungen $0{,}4 \times 17{,}3 \times 17{,}3$ cm enthielt, hatte ein Gesammtplattengewicht von 32,55 kg, für jede Zelle also 10,9 kg. Bei einer nicht vollständigen Ladung und Entladung ergab sich das Güteverhältniss zu 89,7%, der Nutzeffekt zu 83,4%. Die drei Zellen wurden hintereinander geschaltet, dann entladen mit einer anfänglichen Klemmenspannung von 6,18 Volt und einer Stromstärke von 31,1 Amp. Nach 3 Stunden betrug die Spannung 5,7 Volt, die Stromstärke 27,4 Amp.

An 5 grossen Julien-Zellen zu 9 positiven Platten hat Prescott[11]) Versuche angestellt, doch scheinen dieselben nicht gerade hervorragende Ergebnisse geliefert zu haben. 3 dieser Zellen waren mit Säure zu 15° Baumé, 2 mit solcher zu 23° Baumé gefüllt, und diese Dichtigkeitsverschiedenheiten sollen keinen Einfluss gehabt haben. Das ist nach Ayrton's und Schenek's Untersuchungen nicht sehr wahrscheinlich. Auch wurde bei den meisten Versuchen das Laden trotz heftiger Gasentwickelung noch eine halbe Stunde bis zu mehreren Stunden fortgesetzt. Folgende Tabelle giebt über die verschiedenen Versuche Aufschluss:

Ladung			Entladung			Resultat	
Zeit in Stunden	Spannung in Volt	Stromstärke in Ampère	Zeit in Stunden	Spannung in Volt	Stromstärke in Ampère	Wirkungsgrad %	Nutzeffekt %
6,25	11,76	17,6	4,59	10,12	19,23	80,3	69,7
8,17	11,9	18,07	3,72	10,09	28,86	72,6	61,7
8	12,13	18,08	3,55	10,14	29,47	72,3	60,5
9	12	18,01	3,53	10,13	29,8	64,3	54,5
5,11	11,58	22,1	11,83	10,3	10,23	107	95,5

Dabei wurde durchschnittlich zwischen Ladung und Entladung ein Zeitraum von $15\frac{1}{2}$ Stunden gelassen. Die Zahlen beweisen, dass diese Versuche über die Leistungsfähigkeit der Julien-Zellen kein sicheres Resultat geben.

[11]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 77.

Ausführlichere und zuverlässigere Versuche sind von Gérard im Auftrage der Antwerpener Ausstellungskommission an Julien-Zellen vorgenommen mit 24 Akkumulatoren à 7 positive und 6 negative Platten. Jede Zelle hatte ein Gewicht von ca. 4,25 kg. Die Säure war 15procentig. Der Ladungsstrom schwankte zwischen 4 und 6 Amp., der Entladungsstrom zwischen 2,2 und 5,7 Amp. Als Mittel aus 20 Ladungs- und Entladungsversuchen ergiebt sich für alle 24 Zellen für die Ladung:

Zeit in Stunden	Stromstärke in Ampère	Spannung in Volt	Energie in PS
10,33	3,92	50,29	2,4897
	für die Entladung der Batterie		
6,55	4,721	46,4	2,9202

Daraus folgt ein Nutzeffekt von 77,13%.

154. Folgende Tabelle giebt eine Vergleichung der von v. Waltenhofen untersuchten Zellen von Farbaky und Schenek, Reckenzaun und Julien in den hauptsächlichsten Punkten:

	Farbaky u. Schenek	Reckenzaun	Julien
Elektrodengewicht (incl. Verbindungen)	15,5	29,9	10,9
Säure (in Litern)	3,5	4,85	1,56
Kapazität in Ampèrestunden	175	215	100
Stromdichte	1,09	0,75	0,8
Abnahme der Klemmenspannung in drei Stunden in %	7,88	8,16	7,77
Anzahl der Platten { positiv	5	11	6
Anzahl der Platten { negativ	6	12	6

Es beziehen sich die Angaben über den Akkumulator von Farbaky und Schenek auf die dünnplattigen Zellen, deren fabrikmässige Anfertigung von Getz und Odendall in Baumgarten bei Wien betrieben wurde. Bei ihnen sind die Messungen für völlige Ladung und Entladung ausgeführt, bei Julien und Reckenzaun dagegen sind Entladungen und Ladungen unvollständig gewesen, daher die Zahlenwerthe nicht zuverlässig, jedenfalls wohl etwas zu hoch.

d) Die Elwell-Parker-Zellen.

155. Diese sind von Preece[12]) in dauerndem Betriebe untersucht. Sie wurden zur Beleuchtung eines Hauses verwendet und durchschnittlich jede Woche zweimal geladen, um dann in Zwischenräumen allabendlich entladen zu werden. Es ist daher der erhaltene Nutzeffekt kein sehr hoher, da, um das zu erzielen, regelmässig Ladung und Entladung einander folgen müssen. Es waren 24 Zellen zu einer Batterie vereinigt und wurden geladen mit einer Stromdichte von 0,3 Amp. für ein Quadratdecimeter Fläche, entladen mit einer Stromdichte von durchschnittlich 0,15 Amp. Die Spannung einer Zelle war im Mittel bei der Ladung 2,25 Volt, nach beendeter Ladung zeigte dieselbe für die offenen Zellen 2,05 Volt, und bei der Entladung im Mittel 1,9 Volt. Die Ladung dauerte 3 bis 4 Stunden. Die Angaben Preece's über den inneren Widerstand sind wohl unrichtig, denn die Veränderung desselben mit wechselnder Stromstärke ist zu gross. Preece hat offenbar die Gegenkraft der Polarisation als Widerstand gemessen, wie das ja seit Fechner's berühmten Untersuchungen oft geschehen ist.

e) Die Akkumulatoren der Elektriciteits-Maatschappy (System de Khotinsky.)

156. Das ältere System dieser Akkumulatoren[13]) ist von Professor Dietrich in Cannstadt bei Stuttgart und Prof. Obermayer in Wien untersucht, und endlich liegen von der Frankfurter Gasgesellschaft über eine dort gemachte Anlage die Beobachtungsresultate vor. Bei den Versuchen Dietrich's ergab sich für einen Akkumulator von 16½ kg Gesammtgewicht und einer anfänglichen Spannung von 1,95 Volt beim Fortschreiten der Entladung bis auf 6 % Spannungsabnahme ein Wiedergewinn von 71 % Voltampère.

Bei den ein Jahr späteren Messungen von Obermayer beträgt der Wirkungsgrad 90 % Stundenampère und 74,3 % Voltampère. Da die Frankfurter Anlage in dauerndem Betrieb war, sind die Resultate, welche hierbei gewonnen sind, für die Praxis die wichtigsten. Die gebrauchten Akkumulatoren waren

[12]) Electrical Review Bd. 16, p. 487.
[13]) Zeitschrift d. V. deutscher Ingenieure 1887, Bd. 31, p. 24.

in Holzkästen mit Bleifütterung von 52 cm Länge, 52 cm Breite, 7 cm Höhe, die Flüssigkeit hatte ein spec. Gew. von 1,16 vor der Ladung. Geladen und entladen wird jeder Akkumulator mit 10 Ampère, beim Laden war die Klemmenspannung 2,5 Volt (wohl zum Schluss?), beim Entladen 2 Volt und wurde fortgesetzt bis zum Abfall auf 1,8 Volt, die Ladezeit übersteigt die Entladezeit um 10 %. Daraus würden 90 % Stundenampère, aber nur 68,4 % Voltampère als Nutzeffekt folgen; rechnen wir jedoch nicht 2,5 Volt als mittlere Ladungsspannung, sondern 2,35, da die Zelle zu Anfang der Ladung nach anderweiten Angaben circa 2,2 Volt besitzt, so erhalten wir circa 72,8 Voltampère.

Die Fabrik garantirt jetzt bei richtiger Behandlung 75 % Voltampère.

Ueber die neueren Formen existiren noch keine genauen Untersuchungen. Es lässt sich jedoch annehmen, dass der Nutzeffekt höher liegt als bei den früheren, über welche eine grössere Anzahl von Certifikaten über praktische Bewährung vorliegt.

f) Die Brush-Akkumulatoren.

157. Neunzehn Brush-Akkumulatoren, jeder vom Gesammtgewicht 45 kg[14]), wurden, zu einer Batterie hintereinander geschaltet, von der Prüfungskommission der Philadelphia-Ausstellung untersucht. Während zwölfstündiger Ladung verbrauchten die Akkumulatoren 562 200 Stunden Voltampère, während der $4^1/_2$ stündigen Entladung erhielt man wieder 390 455 Stunden Voltampère bei einer Klemmenspannung von 1,8 Volt pro Zelle. Das giebt einen Wirkungsgrad von 69,5 %. Es ist nicht anzunehmen, dass dieser Werth zu niedrig ist, da man in Amerika dafür zu sorgen pflegt, dass nicht zu kleine Werthe erhalten werden.

158. Neuerdings fabricirt die Brush-Kompagnie ihre Zellen nach den Faure'schen Mustern. Eine Zelle hat eine positive und zwei negative Platten, erstere 2 cm dick, letztere 1 cm, die aktive Oberfläche beträgt 58 qcm und das Plattengewicht einer Zelle 12,7 kg. Diese Zellen sind von Higgins[15]) untersucht worden. Fünfzehn solcher Elemente hintereinander wurden wäh-

[14]) Elektr. Zeitschrift 1885, p. 352.
[15]) Technology Quaterly. Boston 1887, I, p. 107.

rend 3 Stunden mit einer mittleren Spannung von circa 34 Volt und einer mittleren Stromstärke von 11,3 Amp. geladen. Die Entladung erfolgte in 4,2 Stunden mit einer mittleren Spannung von 23,6 Volt und 10,07 Amp. Stromstärke. Die Spannung sank dabei von 26,4 auf 20,8 Volt d. h. um 21,2 %! Bei diesem übermässigen Abfall betrug trotzdem die Kapazität nur 3 Stundenampère. Diese Resultate sind Mittelwerthe aus 8 Beobachtungstabellen.

g) Die Tudor'schen Akkumulatoren.

(Fabrik Akt.-Gesellsch. vorm. Müller u. Einbeck in Hagen).

159. Ueber diese Akkumulatoren ist vor Allem von W. Kohlrausch eine ausgedehntere Versuchsreihe angestellt[16]). Kohlrausch untersuchte zwei Zellen aus einer Batterie, welche vom 1. November 1881 bis 22. December 1887 unausgesetzt ohne Erneuerung in täglichem Betriebe gewesen ist. Jede Zelle enthielt 4 positive und 5 negative Platten vom Gesammtgewicht 13,6 kg. Die Gefässe nahmen 3,4 Liter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,115 auf. Die wirksame Oberfläche der positiven Platten betrug 12 qdm. Als normale Stromstärke für die Ladung sind 5 Ampère, für die Entladung 6,5 Ampère vorgeschrieben. Unter 34 Ladungen und Entladungen wurden 6 Versuche mit den normalen Stromstärken ausgeführt. Die Resultate dieser sind folgende, wobei zu beachten, dass zwischen Ladung und Entladung ein durchschnittlicher Zeitraum von 22 Stunden lag, sowohl während der Ladung als auch während der Entladung wurde die Stromstärke stets in der normalen Höhe gehalten. Es war im Mittel:

Ladung			Entladung		
Zeit in Stunden	Spannung in Volt	Aenderung der Spannung in Procent	Zeit in Stunden	Spannung in Volt	Aenderung der Spannung in Procent
—	2,048	—	—	1,922	—
0,5	2,095	+ 2,3	0,74	1,928	+ 0,31
1,02	2,088	+ 1,95	1,47	1,923	+ 0,05
2,03	2,085	+ 1,8	2,20	1,917	— 0,26
3,05	2,090	+ 2,05	2,94	1,912	— 0,52
5,08	2,107	+ 2,88	4,41	1,893	— 1,5
7,11	2,140	+ 4,48	5,88	1,855	— 3,5
9,14	2,267	+ 10,7	6,98	1,763	— 8,3
10,16	2,340	+ 14,2	7,35	1,680	— 12,6

[16]) In einem gedruckten Cirkular der Fabrik.

	Ladung	Entladung
Stromstärke in Ampère	5,0	6,5
Spannung in Volt	2,15	1,88
Ampèrestunden	50,8	47,7
Voltampèrestunden	109	90,0
Zeitdauer	10,16	7,35
spec. Gewicht der Flüssigkeit am Ende derselben	1,147	1,115
innerer Widerstand in Ohm	0,015	0,020
Stromstärke in Ampère per qm	0,417	0,542

Daraus folgt eine Kapazität in Ampèrestunden pro kg Plattengewicht für die Entladung = 3,5 und desgleichen in V.-Amp.-St. = 6,6.

Berechnet man nach den chemischen Aequivalenten aus dem specifischen Gewicht der Säure und den Ampèrestunden den Chemismus der Entladung, so wird bei derselben fast ausschliesslich Bleisulfat gebildet, indem die Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung nur 2 % beträgt. Nach diesen Versuchen ergab sich ein Wirkungsgrad von 94 % Ampèrestunden und 82,4 % Voltampèrestunden. Es sind von hohem Interesse für diese Akkumulatoren auch die Versuche über Dauerhaftigkeit, denn gerade dies ist ihr Vorzug vor anderen, da sie im normalen Betrieb ja nur sehr mässig beansprucht werden. Sowohl der Ladestrom als auch der Entladestrom wurden erheblich stärker genommen als die normalen Stromstärken, ohne dem Akkumulator zu schaden. Es wurde mit 50, ja mit 90 Ampère entladen, ohne dadurch irgend welche Zerstörung an den Platten hervorzurufen; schon bei dem nächsten, darauf folgenden, normalen Versuch ergab sich wieder der gleiche Nutzeffekt wie vorher. Ja, als die Zellen bis auf eine Spannung von 0,2 Volt in viertägigem Schluss entladen waren, wobei die erste 74,9 Ampèrestunden und 130,5 Voltampèrestunden, die zweite 62,2 Ampèrestunden und 112,9 Voltampèrestunden hergegeben hatten, wurden in dem darauffolgenden normalen Entladungsversuch wieder 90 % Ampèrestunden und 80 % Voltampèrestunden erhalten. Darnach scheint das Urtheil von Kohlrausch berechtigt, dass die Akkumulatoren in Bezug auf Nutzeffekt, Lebensdauer und Widerstandsfähigkeit gegen Unregelmässigkeiten im Betrieb unübertroffen seien.

160. Es ist nun den Tudor-Zellen von verschiedenen Seiten zum Vorwurf gemacht, dass sie eine sehr geringe Kapazität besässen, und daher, um eine bestimmte Arbeit zu leisten,

eine sehr viel grössere wirksame Oberfläche im Element vorhanden sein müsste als bei den Akkumulatoren, welche Füllmasse in Gitter eingetragen haben. Das ist auch ganz richtig. Allein für alle stationären Betriebe spielt die Grösse und das Gewicht nur eine sekundäre Rolle. Die Hauptsache ist Dauerhaftigkeit und Sicherheit des Betriebes. Darin aber waren die Tudor-Zellen zur Zeit ihrer Erfindung allen andern überlegen.

Bei der grossen Verbreitung, die die Tudor-Akkumulatoren gefunden haben, sind denn auch eine Reihe Erfahrungen gesammelt, welche zur Verbesserung der Zellen mancherlei beigetragen haben. Zunächst bewährt sich die Herstellungsweise, dass zunächst die Platten mit dem Planté'schen Verfahren oxydirt und dann erst die aktive Masse in die Rillen eingetragen wird, ganz vorzüglich. Die Füllmasse fällt wohl mit der Zeit aus den Rillen heraus, dann aber hat die oxydirte Schicht der Oberfläche bereits eine solche Tiefe erreicht, dass die Kapazität dieselbe bleibt wie vorher, oder doch nahezu gleich ist. Eine Zunahme der Kapazität, wie sie anderweitig behauptet ist, hat sich bei den mir bekannten Betrieben nicht ergeben, das wäre auch schwer erklärlich. In Bezug auf das Material hat sich ergeben, dass für die Platten reines Blei eine wesentliche Bedingung ist. Um diese Reinheit möglichst zu erhalten, wird auch beim Verlöthen der Fahnen an die Zuführungsstange nur Blei verwendet. Die Verlöthung geschieht erst an Ort und Stelle, um beim Transport die einzelnen Platten besser verpacken zu können. Es hat sich in Bezug auf die Isolirung der Platten herausgestellt, dass die Aufstellung auf Glasprismen oder dergleichen zu Kurzschlüssen sehr leicht die Veranlassung bietet. Vielleicht trug diese Art der Aufstellung auch einen Theil der Schuld für die bei Reduktion der Dicke der Platten mehrfach beobachtete Verbiegung der einzelnen Elektroden (Werfen). Zum Theil rührt dieses allerdings her von der Lage der zwischen die Platten geschobenen Glasröhren. Seit die Platten durch vorspringende Nasen auf vertikalen Glasscheiben aufgehängt werden und zur Isolirung drei Glasröhren in der Mitte und an den Enden angebracht sind, ist ein Werfen der Platten nicht eingetreten, auch nicht bei den dünnen Platten für schnelle Entladung. Dass die Brauchbarkeit dieser Akkumulatoren eine sehr grosse ist, beweist schon der Umstand, dass die Fabrik fortgesetzt vergrössert werden muss und jetzt bereits die grösste Akkumulatoren-Fabrik der Welt ist.

h) Lithanode-Zellen.

161. Wir fügen Angaben über die Lithanodebatterie an, welche von Henry Lea in Birmingham veröffentlicht sind [17]).

Lea arbeitete mit 3 Lithanode-Zellen, jede im Gesammtgewicht von 9,5 kg. Die Zelle enthielt 5 positive und 6 negative Platten, von denen die ersteren 3,08 kg, die letzteren 2,6 kg wiegen und 17,8 × 10,2 qcm Seitenfläche haben. Die durchschnittliche Leistung einer Zelle betrug etwas über 100 Ampèrestunden und war das elektrische Güteverhältniss 91 %. Die Kapazität war pro 1 kg Gesammtgewicht circa 10 Ampèrestunden, pro kg Elektrodengewicht circa 18 Ampèrestunden und circa 39 Voltampèrestunden. Es wurde auch die Dauerhaftigkeit der Platten dadurch untersucht, dass sie einen Monat lang täglich nur halb geladen wurden, um bis zum Spannungsabfall auf 1,3 Volt entladen zu werden. Nach diesem Process zeigten sich die Platten unverändert gut. Der Erfinder Fitz-Gerald gibt selbst als Güteverhältniss für einen Entladungsstrom von 0,446 Ampère 9,32 Ampèrestunden und bei einer Stromstärke von 0,64 Ampère 8,6 Ampèrestunden pro 1 Pfund der Platten an. Um die überlegene Kapazität seiner Platten zu zeigen, stellt Fitz-Gerald folgende Tabelle zusammen:

Name der Akkumulatoren	Kapazität per 1 kg Elektrodengewicht	
	Meterkg	Volt-Ampère-Stunden
Planté	3664	10
Faure	5495	15
El. Pow. Storage Com. L .	14600	39,8
„ „ „ „ S .	9540	26
Lithanode (alte Form) . . .	12110	33
„ (neue Form) . . .	14671	38,16

i) Huber-Akkumulator.

162. Die neue Form des Huber'schen Akkumulators mit der durchbohrten Füllmasse ist von Professor Weber in Neufchâtel einer Untersuchung [18]) unterworfen. Der Akkumulator

[17]) Electrical Review Bd. 21, p. 138.
[18]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 219.

wog 10,5 kg und enthielt 5 positive und 6 negative Platten, jede 545 g schwer und von den Dimensionen 15,5 × 13,8 × 0,4 cm. Als normale Stromstärke für Lade- und Entladestrom gibt der Fabrikant 13 Ampère an. Bei diesen Stromstärken ergab sich bei einem Spannungsabfall von 4 bis 7 % ein mittlerer Wirkungsgrad von 97 % Ampèrestunden. Es folgten eine Reihe abnormer Entladungen bis zu 100 Ampère. Dabei fiel freilich eine ziemlich grosse Quantität, circa 200 g, aktiver Masse in Form feinen Pulvers zu Boden, allein eine Vernichtung der Platten fand nicht statt und die Kapazität des Akkumulators blieb ziemlich dieselbe wie vorher. Wegen des geringen Gewichtes bei hoher Kapazität spielen demnach diese Akkumulatoren eine Rolle, sobald es sich um transportable Betriebe handelt; auf 1 kg Plattengewicht kommen 16,17 Ampèrestunden.

k) Kupfer-Zink-Akkumulator.

163. Die Akkumulatoren von Commelin, Bailhache und Desmazures sind von einer Marinekommission in Havre speciell für die Zwecke des unterseeischen Bootes „Gymnote" geprüft worden. Es wurden 564 Akkumulatoren, jeder vom Gewicht von 17,5 kg, untersucht und zwar in vier verschiedenen Schaltungsweisen. Es wurde die Gesammtzahl zunächst in 12 Gruppen zu je 47 Zellen parallel geschaltet, dann 6 Gruppen zu je 94, drittens 4 Gruppen zu 141 Zellen und endlich 2 parallele Gruppen zu 282 Zellen. Die dadurch erreichte Geschwindigkeit steigt von der ersten bis zur vierten Schaltungsweise, die dritte gilt als die normale. In dieser Schaltung wurde mit 100 Amp. und circa 140 Volt in 23 Stunden die Batterie geladen. Die Entladung erfolgte in vierter Schaltungsweise mit 206 Amp. und 208 Volt d. h. mit 58 Pferdekräften. Diese Kraft erhielt sich circa 3 Stunden konstant, in der vierten Stunde sank die Energie auf 54 und schliesslich auf 47 P.K.; da zeigten 20 Zellen Isolationsfehler. Der Wirkungsgrad soll 86,5 % Ampèrestunden betragen, der Nutzeffekt 65 %. Auf 37 kg Gesammtgewicht kommt danach eine Pferdekraftstunde. Diese letztere Angabe ist ja für die beregten Zwecke wichtig. Die lange Dauer der Ladung und der geringe Nutzeffekt werden für stationären Betrieb diese Akkumulatoren ausser Konkurrenz setzen, denn ein regelmässiger Betrieb lässt sich nach diesen Ergebnissen nicht erwarten.

164. Eine Angabe über die Kosten der Akkumulatoren unterlassen wir, da die Preise der Zellen Schwankungen unterworfen sind und thatsächlich eine geringere Rolle spielen als andere Faktoren. Denn wir sind mit Uppenborn der Meinung, dass die Lebensdauer, die Sicherheit des Betriebes und die Sicherheit der von den Fabrikanten gebotenen Garantien bei weitem die wichtigsten Punkte sind. Ob die Anschaffungskosten bei der einen Form 20 % höher als bei der andern sind, ist ziemlich irrelevant, wenn die Preise durch längere und bessere Funktionirung sich ausgleichen, oder wenn die Garantie, welche die Fabrikanten jetzt ausnahmslos für einen Zeitraum von 2 bis 10 Jahren bieten, wirklich geleistet werden. Wir verweisen auf die Preisverzeichnisse der Fabrikanten, die jedem, der sich für eine eventuelle Einführung des Akkumulatorenbetriebes entschieden hat, ja gratis zugesandt werden. Auch ein Eingehen auf die von verschiedenen Seiten aufgestellten Rentabilitätsrechnungen halte ich für wenig lohnend. Jenachdem der Aufsteller einer solchen Rechnung für Gleichstrom oder Wechselstrom thätig ist, fällt die Rechnung zu Gunsten oder Ungunsten des Akkumulators aus, da in den Annahmen, welche einer solchen Berechnung zu Grunde liegt, gewöhnlich ein so weiter Spielraum der Willkür eingeräumt ist, dass schwerlich eine allgemeingültige Rentabilitätsrechnung aufgestellt werden kann. In jedem konkreten Fall muss die Frage nach der Nützlichkeit der Verwendung von Akkumulatoren für sich geprüft werden. Der Vorzug der Akkumulatoren liegt weniger auf dem Gebiete der Kostenersparung, als auf dem der Sicherung der Stromlieferung.

Noch möchte ich auf die Kapazität mit einigen Worten hinweisen. Es wird von verschiedenen Seiten der Kapazität ein überaus grosses Gewicht beigelegt, und in der That erfordert eine bestimmte Anlage auch eine ganz bestimmt grosse Kapazität. Allein für den einzelnen Akkumulator ist die Kapazität eine Funktion der Stromstärke sowohl des Lade- als Entladestromes. Im Allgemeinen wächst die Kapazität bei Abnahme der Stromstärke, weil die chemische Wirkung des Ladestromes bei langsamem Laden tiefer in die Platte eindringt als bei schnellem. Ist die Stromdichtigkeit (Stromstärke per Quadratcentimeter Oberfläche) sehr gross, so tritt nur eine oberflächliche Zersetzung ein, und die grosse Masse der Platten bleibt ganz wirkungslos. Ist die Dichtigkeit des Stromes gering, so wird die Zersetzung bis

tief in die Platten eindringen, soweit das Elektrolyt in die aktive Masse eingedrungen ist. Wird dann ebenfalls mit einem schwachen Strom entladen, so erhält man die Depolarisation vollständig. Würde dagegen mit einem starken Strom entladen, so bleibt wiederum nur die Oberflächenschicht wirksam, und der Nutzeffekt wird dadurch ein geringer. Man kommt demnach zu der Forderung verschiedener Plattendicke für verschiedene Stromstärken. Je grösser die Stromdichtigkeit ist, um so dünner soll die Platte sein, sodass die zur Herstellung der Platten verwendete Masse möglichst vollständig wirksam wird. „Es liefern demnach die Akkumulatoren-Fabriken auch verschiedene Typen je nach der Dauer der Ladung und Entladung, d. h. nach der vorgesehenen Stromdichtigkeit, und beziehen sich die Angaben über Kapazität auf diese normale Stromdichtigkeit. Nach den bisherigen Erfahrungen kann aber hinzugefügt werden, dass die Vermehrung der Kapazität auf Kosten der Dauerhaftigkeit stattfindet. „ Hierbei darf aber wohl darauf hingewiesen werden, dass durch Einführung der Akkumulatoren in eine Stromlieferungsanlage durchaus nicht, wie es von den Interessenten der Wechselstromanlagen so gern behauptet wird, ein unsicheres Element in die Anlage käme, welches eine Vorherberechnung der Dimensionen unmöglich machte. Ich verweise da unter vielen Beispielen nur auf die Erfahrung Heim's[19]), welcher eine Batterie, die $2^1/_2$ Jahre lang ohne Reparatur und ohne besondere Wartung ununterbrochen gearbeitet hatte, untersuchte. Obwohl die Batterie in zwei parallelen Gruppen geladen wurde und hintereinander entladen, zeigte sie nach diesem langen Betriebe doch noch eine Kapazität, welche die normale garantirte um 44 % übertraf bei einem Spannungsabfall von 5 %, d. h. die Batterie leistete noch erheblich mehr, als versprochen war.

[19]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 295.

IV.

Die Verwendung der Akkumulatoren.

A. Allgemeine Angaben.

165. Wenn wir nach den bisher ausgeführten Capiteln in einem Schlussabschnitt noch auf die Verwendung der Akkumulatoren eingehen, so geschieht das nicht, um alle uns bekannt gewordenen Anlagen mit Akkumulatorenbetrieb zu beschreiben. Es hat in den letzten Jahren die Einführung der Sammlerzellen eine so grosse Ausdehnung erfahren, dass ganze Bände einer solchen Beschreibung gewidmet werden müssten, und durch die gleichmässige Wiederholung aller Einzelheiten mehr ermüdend als belehrend gewirkt werden würde. Wir beabsichtigen nur einzelne gewissermassen typische Fälle da zu beschreiben, wo es für das allgemeine Verständniss erforderlich zu sein scheint, im Uebrigen aber die Bedeutung der Akkumulatoren an dem Umfange ihrer Verwendung hervorzuheben. Ich habe schon mehrfach betont, dass der Akkumulator ein Energiesammler ist, indem die vom ladenden Strom gelieferte Energie in chemischen Zersetzungen aufgespeichert wird und bei der Entladung wieder als Strom frei wird unter Berücksichtigung des Energieverlustes, der bei der zweimaligen Umwandlung naturgemäss eintreten muss. Daraus folgt bereits, dass ein Akkumulator überall da am Platze ist, wo es sich um Verwendung eines Gleichstromes handelt. Denn nur der Gleichstrom hat die chemische Wirkung und wird durch dieselbe wiedererzeugt, und zwar wird der Akkumulator dann immer nutzbringend angewendet werden, wenn der Verlust der Energie kleiner bleibt als der Gewinn, der durch die Ansammlung überflüssiger Energie und der dadurch bedingten besseren Oekonomie der primären

Energieerzeugung bedingt ist. Es kann aber auch in der Richtung der Akkumulator eine hohe Bedeutung haben, welche Planté ursprünglich als die alleinige benutzen wollte und von der er den Namen Akkumulator entlehnte, nämlich die Energie schwacher Elektricitätsquellen aufzuspeichern, um im geeigneten Augenblick starke Ströme verwenden zu können. Es trifft das z. B. zu bei den ersten Planté'schen Anwendungen zum Erhitzen von Platindrähten und Zangen bei der Kauterisation, wo er mit primären galvanischen Elementen die secundären lud. Da die E. M. K. des Akkumulators ca. 2 Volt beträgt, kann derselbe mit 2 Bunsen-Elementen geladen werden durch einen sehr schwachen Strom. Bei der Entladung dagegen kann ein starker Strom von mehreren Ampère entnommen werden. Natürlich wird die Ladung dann lange Zeit, die Entladung kurze Zeit dauern.

Es kann jedoch auch für andere Energiequellen, als die primären Elemente sind, das Bedürfniss einer Akkumulation eintreten. Ich denke da an die natürlichen Kraftquellen, welche nach der jetzigen Richtung der Technik immer mehr an Bedeutung gewinnen. Es ist von anderer Seite vorgeschlagen worden, die Kraft des Windes zu benutzen, um dadurch Dynamomaschinen zu treiben. Diese Kraftquelle hat freilich den Vorzug, überall vorhanden zu sein und nichts zu kosten, allein sie ist überaus inconstant und setzt oft Stunden lang ganz aus. Es ist daher nur dann eine Benutzung der Windmühle für Stromerzeugung in Beleuchtungs- und anderen technischen Anlagen möglich, wenn man den Strom der Maschine in Akkumulatoren sammelt. Auch bei Wasserläufen von geringer Kraft kann eine Nutzbarmachung für starke Ströme, wie sie bei Beleuchtung erfordert werden, nur dadurch erzielt werden, dass man die Turbine dauernd laufen lässt und die kleine Dynamomaschine benutzt, um in 17 Stunden die Akkumulatoren zu laden, welche in den 7 Stunden des Lichtbedarfs im Verein mit der Maschine den Strom für die Lampen liefern. Man wird dann mit einem kaum halb so starken Strom laden können, als die Stromstärke für den Lichtbetrieb beträgt. Man schaltet dann am besten die Akkumulatoren in zwei oder mehr parallele Gruppen während des Ladens, um mit hintereinandergeschalteten Zellen zu entladen. Es ist dies ein Gebiet, welches erst in jüngster Zeit von der Technik in Angriff genommen ist und wenn gegenwärtig das grösste Interesse der Kraftübertragung grosser Wasserkräfte auf weite Entfernungen hin zu-

gewandt ist, so ist doch ein mindestens gleichwichtiges Feld der Thätigkeit in der Ausnutzung schwacher Wasserkräfte in der Nähe eröffnet. Dies aber wird ohne Anwendung der Akkumulatoren schwerlich mit Erfolg versucht werden können. Der Vortheil liegt darin, dass es dem Akkumulator gleichgültig ist, ob er seine Ladung in 9 oder 18 Stunden erhält, während der Betrieb eine bestimmt hohe Spannung und Stromstärke erfordert.

166. Aus den Eigenschaften der Akkumulatoren ergeben sich noch eine ganze Reihe anderer wichtiger Verwendungen. Ich denke da zunächst der Anwendung im Experimentirzimmer des Physikers. Da nach wenigen Minuten des Schliessens die Spannung der Zellen eine sehr constante Grösse ist, die mehrere Stunden ungeändert bleibt, eignet sich der Akkumulator vorzüglich zur Einschaltung bei Spannungsmessungen. Leitet man den einen (den negativen) Pol dauernd zur Erde ab, so hat man von dem andern (dem positiven) eine constante Ladung am Elektrometer von ca. 2 Volt. Macht man von Zeit zu Zeit eine absolute Bestimmung, so ergiebt sich leicht eine Kontrolle. Da die Messungen nur für kurze Zeit Stromschluss erfordern, kann man sehr lange den Akkumulator gebrauchen. Ich habe 3 Monate lang mit einem Akkumulator auf diese Weise gemessen, und schliesslich nur eine Spannungsabnahme von 0,2 Volt gefunden. Auch als constantes Element lässt sich der Akkumulator in der Zeit von ca. 5 Minuten nach Schluss des Stromes bis ca. 2 Stunden nach demselben verwenden und leistet da bei gewissen Messungen, wozu sonst eine grössere Batterie Daniell's nöthig wäre, gute Dienste.

Besonders bei Messung hoher Spannungen bei geringer Stromstärke leistet eine Batterie kleiner Akkumulatoren vortreffliche Dienste, wie die Messungen von Dr. Weber in der Münchener Versuchsstation darlegen[1]).

Auch für medicinische Zwecke ist der Akkumulator von grossem Werth, sowohl für die Beleuchtung der zugänglichen Höhlungen des Körpers, wie vor allem zur Kauterisation. Es sind in jüngster Zeit auf dem Gebiete der direkten Beleuchtung des Magens, der Blase etc. ja grossartige Fortschritte gemacht. Die kleinen zu dem Zweck einzuführenden Lampen erfordern zu ihrer Speisung entweder eine grössere primäre Batterie oder die Aufstellung weniger Akkumulatoren, während der Strom der Dynamo-

[1]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 425.

maschinen für sie zu stark ist. Sobald die Krankenhäuser, wie es hoffentlich bald überall der Fall sein wird, elektrisch erleuchtet sind, hat es keine Schwierigkeit, für das Operationszimmer eine Anzahl Akkumulatoren einzuschalten, deren Strom für die genannten Zwecke nutzbar gemacht werden kann. Bei der Kauterisation, wo es sich darum handelt, kurze Zeit einen Strom grosser constanter Stärke zur Disposition zu haben, sind die Akkumulatoren, besonders solche, die eine schnelle Entladung ermöglichen, wie sie jetzt von verschiedenen Firmen hergestellt werden, von ganz besonderer Wichtigkeit. Gegenwärtig sind wir ja in eine Periode der Errichtung von Centralanlagen eingetreten, die vermuthlich bald in allen grösseren Städten es ermöglicht, dass Private jederzeit eine beliebige Menge Elektricität entnehmen können. Dann wird auch jeder Arzt im Stande sein, von dieser Anwendung der Akkumulatoren Nutzen zu ziehen. Es ist dabei vielleicht nicht uninteressant zu erwähnen, dass die El. Pow. Stor. Com. in London auch fertig geladene Akkumulatoren verleiht, z. B. mit Akkumulatoren vorübergehend die Erleuchtung von Sälen etc. besorgt. Es wäre gewiss für viele Zwecke wünschenswerth, die Möglichkeit zu bieten, an jeder Centralstelle Akkumulatoren laden lassen zu können. Es erfordert eine derartige Anlage nur die Konstruktion eines Akkumulatorwagens, auf welchem die Zellen leicht transportirt werden können. Für Aerzte, für Schulen und für physikalische Institute, wo der Anschluss an eine Centralstation nicht möglich ist oder wegen des geringen Strombedarfs nicht rathsam wäre, ist die Aufstellung einer solchen Akkumulatorenbatterie, die von Zeit zu Zeit an der Centrale geladen werden kann, von hoher Bedeutung. Und ist zu wünschen, dass die Centralstationen auch derartige Bedürfnisse berücksichtigen möchten. Schon giebt es eine ganze Reihe von Fabriken, welche in leicht tragbaren Kästen 8 bis 12 kleine Akkumulatoren vereinigen, die für die medicinische Verwendung des Stromes ausreichenden Strom liefern. Diese Akkumulatoren müssen in den Centralstationen geladen werden können, auch ohne dass der Besitzer an die Leitung angeschlossen ist. Dann kann jeder Arzt die Vortheile der elektrischen Behandlung geniessen.

a) Aufstellung und Behandlungsweise der Akkumulatoren.

167. Es wird von verschiedenen Fabrikanten erklärt, ihre Akkumulatoren bedürften keiner besonderen Pflege; auch bei dem unregelmässigsten Betriebe erlitten sie keinen Schaden; speciell Dauerhaftigkeit und Nutzeffekt blieben dieselben. Allein es ist das für keine mir bekannte Form richtig. Es hat diese Behauptung der Fabrikanten oft dazu geführt, dass die Benutzer der Akkumulatoren die Batterie in einem durchaus unzugänglichen Raum aufstellten und sich dann sehr wunderten, wie nach Jahresfrist die Batterie keinen Strom liefern wollte. Es stellte sich heraus, dass die ein Jahr lang nie besichtigten Elemente in einem völlig zerstörten Zustande waren. Im Gegentheil kann behauptet werden, dass ein und dieselbe Batterie das eine Mal jahrelang vorzüglich ohne jede Reparatur funktionirt, und das andere Mal unter schlechter Behandlung in wenigen Wochen völlig ruinirt sein kann. Nur das eine ist richtig, es bedarf die Batterie keiner ununterbrochenen und besonders schwierigen Pflege.

Für eine lange und fehlerfreie Dauer ist zunächst die Aufstellung von Wichtigkeit. Auf die Frage: wo soll der Akkumulator aufgestellt werden, lautet die Antwort: am besten an einem kühlen aber trockenen Orte. Letztere Forderung ist durchaus aufrechtzuerhalten, da ein feuchter Raum wegen der an den Zellwandungen niedergeschlagenen Feuchtigkeitsschicht einen Verlust der Elektricität bedingt. Auch können die aus der Säure herausragenden Theile der Platten und die Verbindungsstücke zwischen den Elektroden der Einwirkung der Feuchtigkeit auf die Dauer nicht widerstehen; sie werden angegriffen, dadurch wird ihre Leitungsfähigkeit vermindert, vielleicht gar der Kontakt aufgehoben, und auf diese Weise die Batterie unwirksam gemacht. Aber auch das „kühl“ ist wohl zu beachten. Batterien, die unter dem Dache aufgestellt werden, haben im Sommer eine grosse Temperaturerhöhung zu ertragen; dadurch wird die Verdampfung der Flüssigkeit sehr befördert. Selbst wenn man durch rechtzeitiges Nachfüllen solchen Verlust ersetzt, hat doch die verdampfte Menge ihren schädlichen Einfluss auf die Verbindungsstücke. Man kann Beispiele für beide Fehler genugsam aus der Praxis beibringen. Findet man eine Batterie in einem dumpfen Kellerlokal, wo das Wasser von den Wänden tropft, so wird man nicht

lange nach den Ursachen des mangelhaften Funktionirens der Zellen zu suchen brauchen. Eine andere Batterie, die unmittelbar unter den heissen Schiefern des Oberbodens aufgestellt war, zeigte die Spuren der reichlichen Verdampfung ebenfalls deutlich genug.

168. Hat man das Lokal gewählt, so ist die Stellage zu behandeln. Der Akkumulator soll, um die Isolirung besser herzustellen, mindestens auf einem trockenen, gut mit Oelfarbe gestrichenen Holzgestell aufgestellt werden, so dass jede Zelle zugänglich ist und besichtigt werden kann. Man stelle deshalb immer nur 2 Reihen von Akkumulatoren nebeneinander und lasse die Börte von beiden Seiten zugänglich stehen. Je nach der Höhe der Lokalität ordne man 2, 3 oder selbst 4 Reihen von Akkumulatoren übereinander. Doch es genügt nicht, den Akkumulator nur durch die geölte Stellage zu isoliren. Besser stellt man jede Zelle noch auf ein gut mit Oel getränktes Brettchen, welches auf Glasstäben, die mit Paraffin oder sonst einem haftenden Fett überzogen sind, ruht. Will man mit sehr hohen Spannungen laden, so möchte sich eine Aufstellung, wie die im Wiener Hoftheater ausgeführte, empfehlen, wo jede Zelle in einem mit Oel gefüllten Glasgefäss steht. Wenn sich diese Vorschriften in erster Linie auf die in mit Hartblei ausgeschlagenen Holzkästen untergebrachten Akkumulatoren beziehen, so möchte doch auch für die in Glasgefässen stehenden die Glaswand allein nicht genügend isolirend wirken, da die Oberfläche des Glases sich sehr leicht mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt und dadurch leitend wird. Will man daher bei Glasgefässen die besonderen Isolatoren sparen, so kann das nur geschehen, wenn die Glaswandungen aussen und auch innen, soweit sie von Säure frei sind, mit Paraffin getränkt sind.

Eine zweifellos gute Isolirung erreicht man dadurch, dass das Gefäss auf 4 Oelisolatoren, analog denen, welche bei Kraftübertragung angewandt werden, stellt. Diese Porzellanfüsse, welche in Fig. 51 dargestellt sind, machen die Oberflächenfeuchtigkeit unwirksam, indem die Rille b, mit Oel gefüllt, eine vollständige Isolation herstellt. Das Wasser, welches die Porzellanschicht bedeckt und mit dem Oel in Berührung kommt, ballt sich zu Tropfen zusammen und sinkt unter, so dass stets eine nichtleitende Schicht zwischen dem Kasten und der Erde bleibt. Ich habe Akkumulatoren-Zellen gesehen mit einer so feuchten Oberfläche, dass von

dem Rande a das Wasser in Tropfen herabfiel; dennoch isolirte die Oelschicht den Akkumulator vollständig.

Eine weitere Sorgfalt erfordert die Verbindung der Zellen untereinander. Wir haben eine Art Akkumulatoren beschrieben, bei welchen die Verbindung der Elektroden durch Verlöthen der seitlich abgebogenen Fahnen bewirkt wird. Dieser Verschluss ist zweifellos ein vollkommener, jedoch auch bei ihm ist die Gefahr des Zersetztwerdens nicht ausgeschlossen. In höherem Grade ist das freilich bei den Akkumulatoren der Fall, wo die Stromzuleiter mit einander durch Verschraubung verbunden werden. Hier hat man zunächst die Bleistangen blank und glatt zu feilen, dann fest zu verschrauben und die ganzen herausragenden Bleiarme (inclusive Schraube) mit Paraffin zu überziehen oder mit haftendem Fett zu bestreichen. Dadurch werden diese Theile des Akku-

Fig. 51.

mulators, die lediglich der Stromleitung dienen, vor dem Angriff der Säure geschützt.

Bei Aufstellung grösserer Batterien wird jetzt von vielen Fabriken eine direkte Verlöthung der herausragenden Fahnen der aufeinander folgenden Zellen angewendet, indem die positiven Platten des einen Elementes und die negativen des andern direkt an einen gemeinsamen Zwischenbalken verlöthet werden. Dann ist der Verschluss zwar ein sicherer, jedoch lässt sich bei etwaigen Reparaturen die einzelne Platte nur durch Abtrennen von dem Verbindungsstück herausheben und wird dadurch die Entfernung beschädigter Platten sehr erschwert.

169. Die von einer Fabrik bezogenen und durch die Eisenbahn transportirten Akkumulatoren werden in trockenem Zustande versendet. (Ob die Akkumulatoren mit gelatinöser Masse in fertigem Zustand transportirt werden dürfen, ist mir nicht bekannt.) Dabei werden die Platten durch die Berührung mit der Luft in etwas entladen, und zwar die negativen mehr als die

positiven. Es muss daher an Ort und Stelle zunächst die Säure eingegossen werden. Das specifische Gewicht derselben für die verschiedenen Typen habe ich schon angegeben. Allen gemeinsam ist nothwendig die Vermeidung des Arsengehaltes der Säure, und ist in dieser Beziehung die grösste Sorgfalt zu empfehlen.

Um die Elektroden nun wieder in einen normalen Anfangszustand zu versetzen, ist es nöthig, dieselben nachzuformiren. Da die positiven Platten nicht in gleichem Maasse von der Luft angegriffen werden als die negativen, müssen letztere noch längere Zeit der Zersetzung unterworfen werden. Um für beide Platten das Ende der Nachformirung festzustellen, empfiehlt Schenek, das an den Platten entwickelte Gas aufzufangen in einem Cylinder; ist diese Mischung Knallgas, so ist die Formirung beendet, da dann die Mengen Sauerstoff und Wasserstoff, welche entweichen, äquivalent sind, also an der negativen Platte kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird.

170. Wird nun die Batterie in Betrieb genommen, so tritt ein Säureverlust ein, erstens durch Verdampfen, zweitens durch Zerstäuben. Beides kann in seinen schädlichen Folgen erheblich vermindert werden durch Bedecken der Gefässe mit einem Deckel. Dieser muss aus Glas sein, um eine freie Beobachtung zu gestatten. Beim Verdampfen ist wesentlich ein Verlust von Wasser zu bemerken; die Säure wird also durch das Verdampfen koncentrirter. Um den Verlust zu ersetzen, hat man daher nur Wasser nachzugiessen. Die Zerstäubung tritt ein durch das Zerplatzen der aufsteigenden Gasblasen an der Oberfläche. Dabei werden die kleinen Tropfen weit umher geschleudert. Es tritt dann ein Verlust der Säure selbst ein; diesen zu verhüten, dienen besonders die Deckel, indem die zerstäubte Flüssigkeit in Tropfen wieder in das Gefäss zurückfällt. Trotzdem wird ein geringes Quantum verloren gehen, wenn die Deckel nicht vollständig schliessen. Da letzteres wegen der grösseren Kosten unthunlich ist, hat man also auch mit einem Verlust an Säure zu rechnen. Selbstverständlich ist der Verlust an Flüssigkeit, welcher durch das Entwickeln von Sauerstoff und Wasserstoff und deren Entweichen, lediglich ein Verbrauch von Wasser. Man wird also in der Regel nur Wasser nachzufüllen brauchen, um die Platten völlig bedeckt zu halten, aber von Zeit zu Zeit muss konstatirt werden mit Hülfe des Aräometers, ob auch Säure verloren ist. Dann darf man aber niemals koncentrirte Säure zugiessen, um das vor-

geschriebene specifische Gewicht wieder herzustellen, da diese beim Eingiessen partielle Zerstörung der Platten bedingen würde, sondern nur verdünnte Säure darf nachgefüllt werden. Zeigt die Aräometerprobe ein zu geringes specifisches Gewicht, so fülle man um 10—20 Procent mehrhaltige Säure nach; zeigt die Probe ein zu hohes Gewicht, so benutzt man nur Wasser.

Wenn sich diese Vorschriften auch in erster Linie nur auf die Akkumulatoren beziehen, welche Blei mit seinen Verbindungen in Schwefelsäure verwenden, so ist das mutatis mutandis auch auf andere anzuwenden. Eine etwas andere Stellung nehmen die Akkumulatoren Oerlikon und die mit festen Füllungen (Elektrodok etc.) ein. Bei den Oerlikon-Akkumulatoren hatte ich schon auf die freiwillige Bildung einer Wasserschicht an der Oberfläche hingewiesen. Diese Wasserschicht hat jedoch auch eine wichtige Rolle im Betriebe zu spielen, indem durch dieselbe das gelatinöse Elektrolyt weich erhalten wird, sodass es nicht rissig und brüchig werden kann. Ausserdem wird der bei der Zersetzung entweichende Wasserstoff und Sauerstoff durch dasselbe ersetzt. Man hat deswegen stets dafür zu sorgen, dass die Akkumulatoren mit einer 1 bis 2 cm hohen Wasserschicht bedeckt sind. Es war das Bedenken ausgesprochen, dass die gelatinöse Masse trocken und rissig werden könne und durch diese Risse hindurch die aktive Masse der Platten doch einen Weg finde zur Bildung von Kurzschlüssen. Dies Bedenken ist beseitigt, wenn das Elektrolyt weich und elastisch erhalten bleibt.

171. Es stellt sich beim Betriebe einer Akkumulatorenbatterie immerhin einmal die Nothwendigkeit heraus, die Zellen zu leeren. Von einigen Fabrikanten wird sogar vorgeschrieben, dass jährlich einmal die Zellen zu reinigen seien. Wenn das auch nicht allgemeine Regel ist, so wird doch durch die abgefallene Füllmasse oder durch ein Schadhaftwerden einer Platte die Nothwendigkeit einer Entleerung gegeben sein. Dann entnimmt man die Flüssigkeit am besten mit einem Saugheber. Soll dann eine Reinigung eintreten, so spült man die Platten mit reichlichem Wasser ab und wäscht die Kästen sauber aus. Niemals darf man die Platten ohne sorgfältige Abwaschung stehen lassen, wenn man nicht ein völliges Verderben derselben, besonders der negativen, herbeiführen will. Erst wenn so lange abgespült ist, dass keine saure Reaktion mehr erfolgt, darf man die Platten trocknen und stehen lassen. Der Wiederaufnahme des Betriebes hat dann

eine Formirung vorherzugehen. Ist sonst der Akkumulator wegen theilweiser Aufhebung des Betriebes zu einer Ruhepause verurtheilt, so ist stets zu beobachtende Vorschrift, dass die Batterie niemals im entladenen Zustande stehen gelassen wird. Lässt man dagegen die Zellen in völlig geladenem Zustande ruhen, so wird freilich die Ladung allmählich verschwinden. Es findet eine langsame Selbstentladung statt; diese erstreckt sich jedoch auf zwei Monate und noch länger. Zeigt die Untersuchung mit dem Voltmeter, dass die Entladung bis zur normalen Grenze fortgeschritten ist, so lade man von Neuem. Es wird dann zwar diese Kraft verloren sein, allein die Platten bleiben völlig intakt und bedürfen keiner Neu- oder Nachformirung bei Wiederaufnahme des Betriebes.

172. Hat sich eine Platte mit einer dicken Sulfatschicht bedeckt, sei es durch mangelhafte Konstruktion oder durch zu starkes Entladen, so kann man die Platte mit Drahtbürsten abkratzen. Diese Sulfatschichten sind, abgesehen von der Stromschwächung, welche sie durch ihren grossen Widerstand erzeugen, vornehmlich auch die Ursache des Zerfalles der Platten. Bedeckt zunächst die Sulfatschicht die Platte nicht vollständig, so wird für die verschiedenen Punkte der Oberfläche ein verschieden grosser Widerstand vorhanden sein, folglich auch eine verschieden starke chemische Wirkung. Da nun durch die chemische Wirkung eine Ausdehnung der Platte bedingt ist, so wird das „Werfen" der Platten erfolgen, welches, bis zur völligen Berührung zweier heterogener Platten gesteigert, den Untergang des Akkumulators bezeichnet. Während nun eine dünne Schicht Sulfat durch langsames Laden reducirt wird, gelingt dies nicht bei einer dicken Lage Sulfat, da diese abblättert. Dies Abblättern hat aber oft zur Folge, dass die Füllmasse mit herausfällt und diese dann zwischen den Platten leicht Kurzschluss erzeugt.

Durch eine Sulfatschicht, die bei der Ladung nicht vollständig wieder reducirt wird, tritt aber immer eine Verminderung der Kapazität der Platte ein. Diese wirkt bei jeder folgenden Entladung, wenn sie in einer Batterie mit höherer Kapazität eingeschaltet ist, verderblich auf den Zustand der Platte selbst. Denn während die Zellen erst bis zur normalen Entladespannung heruntergegangen sind, ist die Spannung einer solchen mit schadhaften Platten versehenen Zelle schon weit unter der normalen. Es ist also die Zerstörung der Platten dadurch mächtig gefördert. Das wird so weit gehen, dass schliesslich diese Zelle durch den

Entladestrom in entgegengesetztem Sinne formirt wird. Beim Laden wirkt sie dann auf die übrigen Zellen schädlich ein, indem diese mit zu hoher Spannung geladen werden, und so dem schädlichen Einfluss des „Kochens" unterworfen werden.

Um dieser schädlichen Sulfatbildung entgegen zu wirken, haben ja, wie schon erwähnt, manche Fabrikanten ein häufiges Ueberladen der ganzen Batterie empfohlen. Freilich kann durch Ueberladen eine im Entstehen begriffene Sulfatschicht beseitigt werden, indem das „Kochen" die Funktion der von mir empfohlenen Drahtbürsten übernimmt und gleichzeitig das Formiren besorgt. Allein warum sollen alle ordnungsmässigen Platten für den einen Uebelthäter mitleiden? Das bessere Recept ist hier offenbar das von Schenek (l. c.) empfohlene, durch Einzelmessung der Spannung jeder Zelle festzustellen, welche Zelle schadhaft ist, und dann die Zelle während des Ladens stets einzuschalten, während des Entladens aber auszuschalten. So wird diese kranke Zelle allein behandelt, sie wird so lange nachformirt, bis sie den andern wieder gleich steht, und kann dann wieder in die gewöhnliche Betriebsart aufgenommen werden. Freilich gelingt es nicht immer, die Sulfatschicht so zu beseitigen; dann muss eben zur Bürste gegriffen werden.

Die hier gegebenen Andeutungen zeigen nun wohl, dass die Akkumulatorenbatterie, wenn sie gut funktioniren und dauerhaft sein soll, nicht gedankenlos oder wie ein Wasserreservoir behandelt werden kann. Sie bedarf der Pflege und sorgsamer Ueberwachung; aber diese ist nicht so komplicirt, dass nicht jeder intelligente Arbeiter dieselbe mit geringer Mühe lernen könnte. Und da die Besichtigung und Messung an den einzelnen Zellen nur von Zeit zu Zeit zu geschehen braucht, kann derselbe Aufseher, welcher die Maschine zu warten hat, sehr wohl auch die Batterie überwachen. Es wird also nicht einer neuen Arbeitskraft bedürfen, um eine gute Leistung der Akkumulatoren zu erzielen.

173. Welch grossen Einfluss das Elektrolyt und dessen Reinheit beim Akkumulator auf dessen Brauchbarkeit hat, zeigt in neuester Zeit eine Untersuchung von Kugel[2]) an Tudor Akkumulatoren der Hagener Fabrik. Die Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die Beobachtung, dass eine Batterie von 60 Zellen, die genau wie die andere gebaut war, eine überaus geringe Kapa-

[2]) Elektr. Zeitschrift 1892, pp. 8 u. 19.

zität zeigte, indem sie an den negativen Platten sehr bald nach Beginn der Ladung eine heftige Gasentwicklung zeigte und nach Aufhören des Ladungsprocesses eine durch die Fortdauer der Gasentwicklung an den negativen Platten bedingte freiwillige Entladung erlitt, so dass unter Umständen der Nutzeffekt 0 erzielt worden wäre. Durch sorgfältige Untersuchung, wobei die Herren Professoren Kayser und Ost in Hannover die spektralanalytischen resp. chemischen Untersuchungen der Niederschläge ausführten, zeigte sich, dass allein die Säure die Schuld an diesen abnormen Erscheinungen trug. Indem nämlich kleine, oft minimale, metallische Beimischungen der Säure genügten, um die lokale Gasentwicklung, die sich als Wasserstoff darstellte, an den negativen Platten zu erzeugen. Während Platin als Beimischung noch in dem Verhältniss 1 : 1 000 000 im Stande war, sofort eine solche heftige Gasentwicklung hervorzubringen, entluden andere Metalle, z. B. Kupfer, die Platten nicht, wenn sie allein in der Säure vorkamen; jedoch fand auch dann die Entladung von selbst statt, sobald ein zweites geeignetes Metall in der Säure war. Am wirksamsten erwies sich in Verbindung mit Kupfer das Wolfram. Ueber die Theorie dieses Vorganges verweise ich auf das im § 6 ff. Gesagte. Von besonderem Interesse ist nun aber, dass die Fabrik gleich ein unfehlbares Mittel zur Beseitigung dieser Lokalaktion, also zur Reinigung der Säure, mit an die Hand giebt. Alle Metalle nämlich, welche mit Blei in der Säure elektronegativ werden, können durch Schwefelwasserstoff in verdünnter Säure ausgefällt werden, wobei nur beachtet werden muss, dass die Säure verdünnt sein und mindestens 24 Stunden mit dem Schwefelwasserstoff stehen muss. Eventuell kann der Schwefelwasserstoff durch Einführung von Bariumsulfhydrat in der Säure selbst erzeugt werden. Im Uebrigen verweise ich auf die Originalabhandlung.

b) Schaltung der Batterie.

174. Ueber die Schaltung der Batterie zur ladenden Maschine lässt sich im Allgemeinen nur Weniges sagen, da in jedem concreten Falle die Schaltung sich nach der etwa vorhandenen Maschine, sowie nach den Dispositionen des Betriebes richten muss. Wir werden Gelegenheit haben, für Beleuchtungsanlagen einzelne specielle Fälle zu beschreiben. Zunächst, wo es sich um die Ladung der Batterie im Allgemeinen handelt, sind einige Punkte in's Auge zu fassen. Wir haben schon erwähnt, dass mit

jeder Gleichstrommaschine eine Batterie geladen werden kann, vorausgesetzt, dass die Maschine bei entsprechender Stromstärke diejenige Zahl Volts liefert, welche durch Multiplikation der Anzahl der Elemente mit 2,4 resp. 2,5 Volt, als der Maximalspannung der geladenen Batterie, erhalten wird. Auch bei Maschinen mit niedrigerer Spannung kann man durch Parallelschaltung von 2 oder mehr Gruppen der Zellen die Ladung bewerkstelligen, doch wird die Schaltung dadurch insofern komplicirt, als für die Entladung die Batterie dann hintereinander geschaltet werden muss. Am besten wird man für die Verbindung mit einer Batterie jedoch die reine Nebenschlussmaschine wählen von so hoher Spannung, dass die Batterie in einer Reihe hintereinandergeschaltet entladen werden kann. Aus dem Umstand, dass die Spannung sowohl wie die Stromstärke eine bestimmte Höhe nicht überschreiten soll, ergeben sich zunächst die Forderungen, dass ein Voltmeter und Ampèremeter mit automatischen Signalvorrichtungen angebracht werden sollen. Da bei grösseren Schwankungen der Tourenzahl der Maschine leicht der Fall eintreten kann, dass die elektromotorische Kraft der Maschine unter die Spannung der Akkumulatoren sinkt, so würde der Strom der Batterie durch die Maschine fliessen und diese ummagnetisiren. Daher muss stets ein selbstthätiger Ausschalter, wie er durch ein polarisirtes Relais leicht hergestellt werden kann, zwischen Maschine und Batterie liegen. Gegen zu starken Strom, wie er vor allem durch irgendwo eintretenden Kurzschluss herbeigeführt werden kann, dient eine Bleisicherung. Die Volt- und Ampèremeter mit Signalvorrichtung werden so eingerichtet, dass der Zeiger beim Erreichen der Maximalstellung durch Kontakt eine Allarmvorrichtung schliesst. Der so herbeigerufene Wärter regulirt dann von Hand. Im gegebenen Falle lässt sich damit aber auch ein automatischer Ausschalter resp. Widerstandseinschalter verbinden.

175. Die allarmirenden resp. selbstthätig ausschaltenden Volt- und Ampèremeter sind aber für die Entladung von gleicher Bedeutung. Da für den Akkumulator nichts verderblicher ist als zu starke Entladung, so soll über eine bestimmte Minimalspannung der Zellen hinaus nicht entladen werden. Es muss daher das Voltmeter bei Erreichung dieser Grenze wiederum einen Wecker in Thätigkeit setzen, resp. selbstthätig ausschalten. Da jedoch in den meisten Betrieben ein solches Ausschalten unthunlich ist, wird durch Reserve-Zellen dafür gesorgt, dass die Spannung während

des Betriebes konstant erhalten wird, indem der Spannungsabfall durch Zuschalten von Zellen ausgeglichen wird.

176. Aus dieser Ueberlegung ergab sich dann eine Disposition für die Einschaltung der Batterie in der Weise, dass man den grössten Theil der Batterie definitiv hintereinanderschaltet, die letzten Zellen (etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ der Gesammtzahl) dagegen werden so geordnet, dass die positiven Platten an einen Umschalter gelegt werden, der entweder, wie ich es früher beschrieben habe, nach Art eines Stöpselrheostaten oder wie ein Kurbelrheostat mit Schleifkontakt eingerichtet, gestattete, diese Zellen nacheinander zu- oder abzuschalten. Der Stöpselschalter hat den Fehler, dass er für einen Augenblick den Strom unterbricht, und wenn diese Unterbrechung auch von geringster Dauer ist, sie ist doch störend und für verschiedene Theile des Betriebes schädlich. Beim Kurbelschalter trat der andere Uebelstand, der für die Batterie noch verderblicher wirkt, ein, dass das neu hinzugeschaltete Element für den Augenblick, dass der Kontakt auf zwei benachbarten Kontaktstücken ruhte, kurzgeschlossen wurde, und so durch diese Zelle ein Strom von enormer Stärke hindurchging. Diesen Uebelstand zu beseitigen, ist die Aufgabe mehrerer neuen Zellenschalter. Schon Ayrton und Perry haben, meines Wissens zuerst, die Zuschaltung einer neuen Zelle mit Einschaltung eines Widerstandes verbunden, so dass das neue Element nie kurz geschlossen ist. Es wird dann, nachdem das Element den übrigen angeschlossen ist, der Widerstand wieder ausgeschaltet; so wird die Spannung in zwei Absätzen erhöht und gleichzeitig das Element geschont. Diese Einschaltung kann von Hand oder automatisch geschehen.

Die beistehende Figur (Fig. 52) zeigt einen solchen Zellenschalter, wie ihn Uppenborn nach der Konstruktion der Hagener Akkumulatoren-Fabrik beschreibt[3]). Die Leitung zum Betriebe liegt an der Kurbelaxe; die breiten Kontaktflächen stehen mit den positiven Platten der Regulirzellen der Reihe nach durch die aufgeschraubten Messingenden der Zuleitungen in Verbindung. Verschiebt man nun die Kurbel zur Einschaltung einer neuen Zelle, so geht der Kontakt nicht ohne Weiteres auf eine andere breite Fläche über, sondern auf eine zwischenliegende schmale; diese aber steht mit der folgenden breiten durch einen entsprechen-

[3]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 176.

den Widerstand in Verbindung, der auf Schiefer gewickelt unterhalb des Deckels dieses Schalters liegt. So wird auch in dem Augenblick, wo der Hebel auf beiden Kontaktflächen ruht, das neu einzuschaltende Element nicht kurz, sondern durch den gleichzeitig eingeschalteten Widerstand geschlossen. Dreht man weiter, so wird der Widerstand ausgeschaltet, und jetzt ist die Spannung um 2 Volt erhöht. So wird dieser Spannungszuwachs in 2 Sprüngen ausgeführt. Arbeitet man in einer Beleuchtungsanlage mit 100 Volt Lampen, so wird ein Sprung um 1 Volt Spannung weder für die Lichtintensität, noch für die Anlage selbst empfindlich werden. Es

Fig. 52.

giebt aber auch eine Reihe von Betrieben, wo es wünschenswerth ist, diesen Spannungszuwachs langsamer herbeizuführen. Das wird erreicht durch den Schaltapparat von Müller, wie er in der Schuckert'schen Fabrik in grösserem Maassstabe hergestellt wird[4]).

In nebenstehender Figur (Fig. 53) ist der Müller'sche Schalter in Verbindung mit Dynamo- und Lichtleitung dargestellt. Die Batterie liegt parallel zur Maschine, der Zellenschalter ist rechts in der Figur. Die positiven Platten der Regulirzellen stehen in Verbindung mit den Kontaktstücken c_1, c_2, ... c_6, welche

[4]) Elektr. Zeitschrift 1891, pp. 2 u. 153.

rechts und links von der Spindel f in Schleifplatten enden. Zwischen je zweien solcher Platten c_1, c_2 etc. liegen andere Schleifstücke a_1, a_2 . . ., welche links an der leitenden Schiene C_1, rechts an der Schiene C_2 sitzen. Diese beiden Schienen sind unter sich

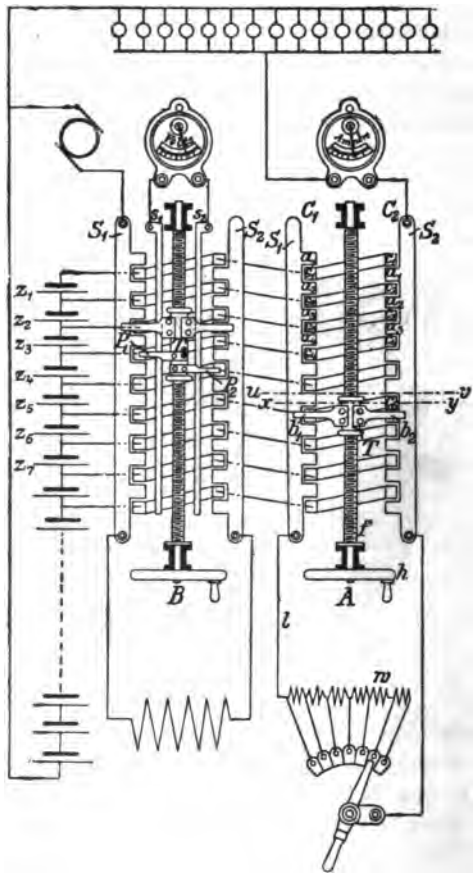


Fig. 53.

verbunden mittels des Widerstandseinschalters W. Auf der Spindel f, die durch das Rad A mit dem Griffe h drehbar ist, wird ein Schlitten T verschoben. Derselbe trägt zwei isolirte Kontakt-Arme b_1 und b_2. Da die Stücke c_1, c_2 etc. von links nach rechts schräg verschoben sind, können die beiden Arme b_1 und b_2 nie-

mals gleichzeitig auf zwei Stücken ruhen, sondern entweder b_1 verbindet eine Kontaktfläche c_1 mit der Schiene C_1, oder b_2 verbindet dieselbe Zelle mit der Schiene C_2. Im letzteren Falle geht der Strom direkt von der Zelle in die Lichtleitung, im ersteren passirt er den Widerstandsschalter W. In der gezeichneten Stellung des Schlittens verbindet der Kontaktarm b_1 die Zelle z_6 und alle hinterliegenden durch c_6 links mit C_1, von da geht der Strom durch l und w nach C_2 und zur Lichtleitung. Soll nun eine neue Zelle z_5 eingeschaltet werden, so wird durch Drehung des bei w liegenden Hebels der Widerstand ausgeschaltet, durch Drehen der Spindel f der Schlitten bis zur Linie xy verschoben, sodass nun b_2 das Stück c_6 rechts mit C_2 verbindet. Jetzt schaltet man den ganzen Widerstand w zwischen l und C_2 und verschiebt den Schlitten weiter nach uv. In dieser Lage berührt b_2 noch c_6 und C_2 und gleichzeitig b_1 den Kontakt c_5 und die Schiene C_1, aber das Element z_5 ist nicht kurzgeschlossen, sondern durch den ganzen Widerstand w. Dreht man die Spindel f weiter, so dass nun links der Kontakt allein schliesst, und schaltet w aus, so ist die Zelle z_5 vollständig zugeschaltet. Auf diese Weise kann man den Sprung in der Spannungszunahme kleiner machen.

In der Figur ist links von A noch eine analoge Schaltvorrichtung B für den Ladeprozess angebracht, hiermit ist aber ein Spannungsmesser für die einzelne Zelle verbunden, indem am Schlitten T_2 noch zwei gegeneinander verschobene Kontaktarme P_1 und P_2 angebracht sind, welche die Zellen mit den Gleitbahnen s_1 und s_2, zwischen welche ein Voltmeter eingeschaltet ist, verbinden. Dadurch misst man die Spannung des einzelnen Elementes.

Es ist selbstverständlich, dass sowohl für diesen wie für den vorher beschriebenen Schalter statt des Handbetriebes automatischer Betrieb eingerichtet werden kann. Man hat nur nöthig, in die Lichtleitung resp. in die Arbeitsleitung ein Kontaktvoltmeter einzuschalten, welches bei Spannungszunahme nach der einen Seite, bei Spannungsabnahme nach der anderen Seite, einen Stromkontakt schliesst, wodurch ein polarisirtes Relais in Thätigkeit gesetzt wird. Durch dasselbe werden Elektromagneten erregt, die die Drehung der Kurbel resp. der Spindel besorgen. Will man die Drehung nicht durch Elektromagnete direkt bewirken lassen, kann man mittels Uhrwerk und zweier durch das Relais gehemmter Sperrräder die Drehung besorgen. Es giebt ja eine

grosse Reihe solcher Automaten, wir würden uns zu weit vom vorliegenden Thema verlieren, wollten wir dieselben eingehend beschreiben.

Um die bei Einfach- und Doppel-Zellenschaltern oft störend wirkende ungleichmässige Ladung und Entladung der ersten Zellen zu vermeiden, ohne jedoch auf die Energie nutzlos verbrauchenden Vorschaltwiderstände zurückzukommen, hat Corsepius[5]) eine Stromverzweigung mit Ausgleichswiderständen vorgeschlagen, die gestattet, die ersten Zellen zu entlasten. Wir verweisen in Bezug auf die Einzelheiten auf die Originalabhandlung.

177. Im Privatbetrieb ist es bisweilen unangenehm empfunden, dass die Maschinenspannung zur Ladung der Akkumulatoren ca. 25% höher sein muss, als zur Speisung der Lampen, wenigstens, wenn die Batterie in der Entladung ausreichen soll, die Lampen ebenfalls zu speisen. Darum war verschiedentlich die Anordnung so getroffen, dass die Ladung immer nur zu einer Zeit stattfinden konnte, wo keine Lampen brannten. Um auch für diese Anlagen gleichzeitiges Brennen und Laden der Akkumulatoren zu ermöglichen, ist ausser in dem Schaltungsbuch der Hagener Akkumulatorenfabrik, von Scott & Sisling[6]) eine besondere Schaltung empfohlen, die wesentlich darauf beruht, dass die Maschine eine Compound-Wickelung mit einer Hülfsspule auf dem Anker erhält, die an einen besonderen Kommutator geschaltet ist. Diese Hülfsspule ist derart eingerichtet, dass ihre Spannung etwa 25% der Spannung der Maschine beträgt. Zum Laden der Akkumulatoren ist nun von dem Hauptstromkreis eine Abzweigung gemacht und in dieser die Hülfsspule hinter den Hauptstrom geschaltet. Dadurch erhöht sich die Spannung auf die gewünschte Ladungsspannung, und die Maschine kann die Lampen im Hauptstromkreis mit gewöhnlicher Spannung gleichzeitig speisen.

Einfacher wird sich die erhöhte Ladungsspannung erzielen lassen, wenn man durch den Strom der primären Maschine einen Gleichstromtransformator treiben lässt und den transformirten Strom hinter die primäre Maschine schaltet, wie es auf der Frankfurter Ausstellung[7]) bei Ladung der grossen Batterie der Hagener Fabrik geschah, wo der Transformator 80 Volt zu den 150 Volt der primären Maschine hinzulieferte.

[5]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 322.
[6]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 534.
[7]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 501.

B. Beleuchtungsanlagen.

178. Die Besprechung der Schaltung hat uns schon mit einer der vorzüglichsten Anwendungen der Akkumulatoren bekannt gemacht, mit der für Beleuchtungszwecke. In erster Linie interessirt die Frage nach der Verwendung in Centralanlagen. Als ich vor mehreren Jahren auf die vortheilhafte Benutzung der Akkumulatoren für solche Anlagen hinwies, unter Hervorhebung der guten Erfahrungen mit den Tudorakkumulatoren, sind von verschiedenen Seiten Einwendungen gemacht, besonders die, dass die Einbringung eines unsicheren Elementes in eine grosse Anlage unwirtschaftlich sei. In der That ist das richtig: wenn die Akkumulatoren ein unsicheres Element repräsentiren, dann sollen sie fortbleiben; aber dann sind sie auch aus allen andern Anlagen zu verbannen. Später hat sich die Beurtheilung doch wesentlich anders gestellt. Bei dem Gutachten, welches die Stadt Frankfurt seiner Zeit von einer Kommission bekannter Techniker hat ausarbeiten lassen[1]), haben die Herren Professoren Kittler und Weber und Herr Ingenieur Uppenborn sich günstig für Einführung einer Akkumulatorenbatterie ausgesprochen. Herr Baurath Lindley verzichtete auf ein Urtheil, und nur Herr Professor Ferraris hatte Bedenken gegen einen solchen Betrieb. Auch die Bedenken dieses Gelehrten richten sich nur gegen die Dauerhaftigkeit der Zellen, d. h. gegen die finanzielle Güte einer solchen Anlage. Seitdem nun die Fabriken der Akkumulatoren gegen feste Jahresprämien die Erhaltungskosten der Batterie übernehmen, fällt die Unsicherheit in der finanziellen Projektirung einer Anlage ganz fort, sodass die Gefahr für den Besitzer einer solchen Batterie nicht grösser, sondern im Gegentheil geringer, als bei nur direktem Betriebe ist. Vom rein technischen Standpunkte ist nun aber eine Akkumulatorenbatterie in einer Centrale von ganz hervorragendem Werthe. Wir wollen uns nicht bei der Betrachtung des allgemein anerkannten Werthes der Möglichkeit Kraft aufzuspeichern aufhalten, sondern gleich zu den realen Verhältnissen übergehen.

179. Die Akkumulatorenbatterie sei parallel mit der Maschine, respektive zwei Batterien parallel mit zwei Maschinen

[1]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 130.

beim Dreileitersystem, geschaltet und zwar reiche die Maschine aus, die Batterie als Ganzes zu laden. Dann wirkt der Akkumulator zunächst als Regulator, indem er die Schwankungen der Maschine ausgleicht und eine konstante Spannung herstellt in der Lichtleitung. Es arbeiten also gleichzeitig Maschine und Batterie. Letztere ist für den Fall des Versagens der Maschine im Stande, die Lampen allein zu speisen und übernimmt diese Funktion, ohne dass der Konsument irgend etwas davon merkt, dass die Maschine abgestellt oder beschädigt ist. Für ein Zweileitersystem bietet die von Müller vorgeschlagene Schaltung,

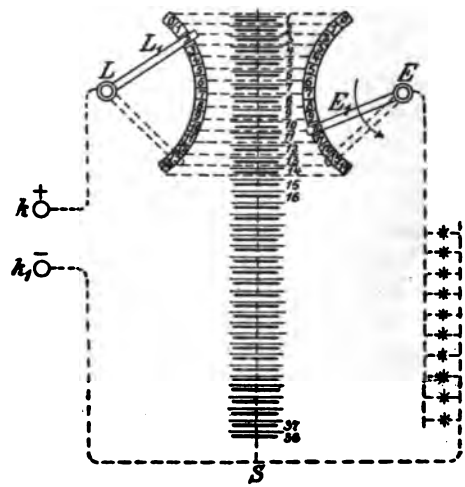


Fig. 54.

Fig. 54, das einfachste Schema dieser Art, wo die verschiedenen Messapparate, von denen oben die Rede war, fortgelassen sind. Statt des gezeichneten Zellenschalters von Hand kann natürlich auch ein automatischer Zellenschalter gebraucht werden. Für ein Dreileitersystem ist das Schaltungsschema der Barmener Centrale, Fig. 55, welches ebenfalls von Müller projektirt ist[2]), zur Veranschaulichung dienlich. Es wird nicht nöthig sein, nach den vorstehenden Ausführungen diese Schaltungen noch eingehend zu beschreiben.

[2]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 2.

Ein besonders wichtiger Vorzug des Betriebes mit Akkumulatoren vor dem ohne eine solche Batterie besteht nun aber darin, dass diese stets zur Kraftleistung bereit ist, während der direkte Betrieb erst eines ziemlich langen Anheizens bedarf. Oft werden bei einer grossen Centrale plötzliche Strommengen erfordert, sei es für wenige Stunden am Tage mit regelmässiger Wiederkehr, sei es dass durch plötzlich aufziehende Regenwolken ein unvorhergesehenes Bedürfniss für Licht in zahlreichen

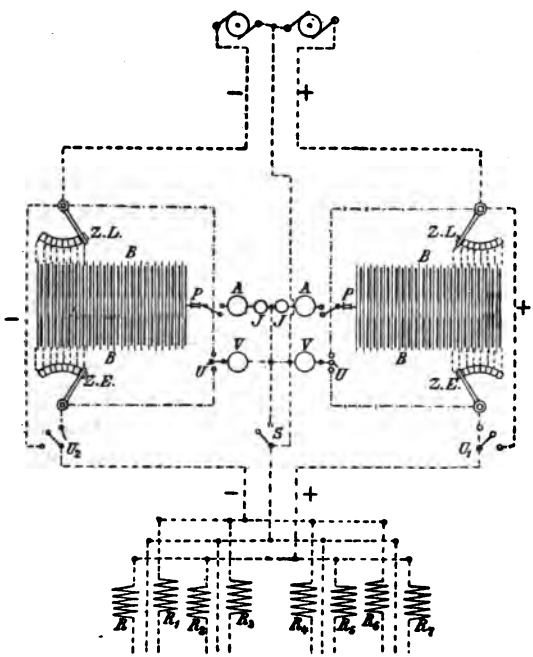


Fig. 55.

Etablissements eintritt. Hat man direkten Betrieb, so wird entweder das Bedürfniss nicht befriedigt, oder man muss dauernd einen Reservekessel unter Dampf halten. Für den Lichtbedarf, der tagsüber regelmässig oft nur für wenige Stunden eintritt, wie bei Theater- und Konzertproben und dergleichen, ist die Akkumulatorenbatterie wiederum von grossem Werthe. Hat man die Akkumulatoren am Tage zu laden, so nehmen sie die überflüssige

Energie auf, sodass die Maschinenanlage auch bei geringem Konsum in der Leitung stets mit voller Belastung arbeitet. Am Abend wird dann von den Akkumulatoren ein Theil des Lichtbedarfs in Verbindung mit der Dynamomaschine gedeckt. Da die Zeit des grossen Lichtbedarfs immer nur wenige Stunden beträgt, so hat man die Möglichkeit, bei Einführung eines Dauerbetriebes die Akkumulatorenbatterie im Verhältniss zur Maschine sehr gross zu wählen. In den verschiedenen Städten ist die Zeit grossen Lichtbedarfs sehr verschieden, aber nirgend möchte die maximale Beanspruchung während der langen Winterabende eine Dauer von 7 Stunden überschreiten. In den meisten Städten ist sie erheblich kürzer. Je nach dem Lichtbedarf kann man nun den Akkumulatoren nur die Versorgung am Tage und während der späteren Nachtstunden überweisen, dann wird der Maschinenbetrieb freilich stets vollbelastet arbeiten, aber er hat nur kurze Zeit zu wirken, und die Maschine muss für das Maximalbedürfniss eingerichtet sein. Vortheilhafter wird die Einrichtung, wenn die Maschine dauernd arbeitet, und während der Zeit des geringen Stromverbrauchs eine grosse Batterie ladet, die ihrerseits den grössten Theil des Stromes für die Zeit grössten Verbrauches liefert. Man theilt dann den Akkumulatoren etwa $^3/_4$ des gesammten Strombedarfs zu, während ihnen in der ersteren Anordnung $^1/_4$ zufällt. Finanziell wird sich die Anlage mit Dauerbetrieb am günstigsten stellen, da bei ihr an Betriebskosten am meisten gespart wird. Bei den Anlagekosten wird durch die Einfügung von Akkumulatoren nicht viel gespart werden, da die Ersparung an Maschinen durch die Kosten für Akkumulatoren aufgewogen wird. Welche Unterschiede aber durch Einführung des Dauerbetriebs bei stets voller Belastung der Maschine erzielt werden, geht aus den Zahlen hervor, welche Uppenborn beibringt[3]), wonach der Kohlenverbrauch für eine effektive Pferdestärke bei Dauerbetrieb ca. die Hälfte des bei zweistündigem Betrieb pro Tag und ca. $^2/_3$ des bei vierstündigem Betrieb ausmacht.

Selbst bei nur geringer Benutzung einer Akkumulatorenbatterie ergiebt sich eine erhebliche Vergrösserung der Rentabilität. Das lehrt z. B. die Centrale in Mülhausen i./E.[4]).

[3]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 178.
[4]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 170.

Ursprünglich mit reinem Maschinenbetrieb eingerichtet, wurde zu Beginn 1890 eine kleine Akkumulatorenbatterie aufgestellt, welche während der Nacht die Lichtlieferung übernahm, so dass die Maschinen hinfort nur vollbelastet liefen. Dadurch ergab sich eine Kohlenersparung, indem statt 0,6 kg pro Lampenbrennstunde in 1889 nur 0,39 kg in 1890 nöthig waren, ebenfalls fielen die Personalausgaben von 1,43 Pf. auf 0,63 Pf. pro Lampenbrennstunde. Analoge Erfahrungen liegen von der Centrale Haag vor. Ja, selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen, die thatsächlich schwerlich vorkommen, findet Rasch[5]) unter Anrechnung abnormer Amortisation für die Akkumulatoren und bei nur geringer Ausdehnung ihrer Benutzung, nämlich als Ersatz für den Fall, dass von den zum Betriebe erforderlichen Dynamos nur eine einzige mit 1/4 ihrer normalen Belastung beansprucht würde, doch noch 5 % Vortheil für die Akkumulatoren.

180. Es ist die Erkenntniss dieser finanziell günstigen Lage einer Centrale mit Akkumulatoren, verbunden mit der Ueberzeugung, dass auf diesem Wege die grösstmögliche Betriebssicherheit erreicht wird, die Ursache gewesen, dass in zahlreichen Städten die Verwendung der Akkumulatoren bei der Anlage oder der Erweiterung bestehender Centralen in grösserem oder kleinerem Maasse ausgeführt oder vorgesehen ist. Ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu erheben, berichte ich über eine Reihe solcher Anlagen. Als eine der ersten Centralen mit Akkumulatoren ist Barmen, wo von vornherein eine Akkumulatorenbatterie, welche 880 Glühlampen zu 16 N.K. speisen konnte, aufgestellt wurde. An die Betriebsresultate dieser Centrale haben sich die Bemerkungen des Herrn Ross geknüpft, ich habe dieselbe bereits einer eingehenden Würdigung unterzogen. Hier sei nur hervorgehoben, dass sich auch nach den von Herrn Ross angegebenen Vergleichszahlen von Barmen und Elberfeld, wo eine reine Maschinenanlage besteht, die Einnahmen pro kg Kohlenkonsum in Barmen günstiger gestaltet hat als in Elberfeld. Eine beabsichtigte Vergrösserung der Barmener Centrale dürfte auf der Grundlage ausgeführt werden, dass Akkumulatoren in Zweigstationen aufgestellt werden.

Auch in Darmstadt ist die Maschinenanlage durch eine Akkumulatorenbatterie ergänzt, welche zunächst etwa 12 % des

[5]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 357.

Strombedarfs liefert, die aber einer Erweiterung entgegensieht, bisher sind die Akkumulatoren wesentlich nur Reserve. Ein Bericht über die Betriebsverhältnisse ist veröffentlicht[6]). Jüngeren Datums ist die Centrale Hannover, wo zunächst zwei Batterien von je 136 Zellen und 1320 A-Stunden Leistung aufgestellt sind. Die bisher vorliegenden Berichte sind sehr günstig, ebenso die Betriebsergebnisse des ersten Jahres. In den Centralen zu Stockholm und Kopenhagen kommen Akkumulatoren in grösserem Maasse zur Verwendung, besonders ist die Erweiterung der Anlage durch Aufstellung mehrerer Batterien in Aussicht genommen, und die ganzen Maschinenanlagen daraufhin eingerichtet. Während diese Centralen und noch viele mehr von den deutschen Firmen Schuckert und Siemens & Halske gebaut sind und Tudor-Zellen verwenden, beginnt man jetzt auch in England in Centralen grössere Akkumulatorenbatterien einzurichten, so in Birmingham, wo die Akkumulatoren von Crompton-Howell geliefert sind, und in dem Londoner Kirchspiel St. Pancras, wo eine Batterie von 800—900 Lampen aufgestellt ist, während die ganze Anlage 10000 Lampen à 16 Kerzen umfasst. Hier dienen also die Akkumulatoren nur zur Lichtlieferung in den Stunden geringen Bedarfs.

Es würde zu weit führen, eine Aufzählung aller Anlagen mit Akkumulatoren hier fortzusetzen. Es giebt kaum noch eine Gleichstromcentrale neuerer Anlage, welche auf Akkumulatoren ganz verzichten wollte. Bald treten die Zellen nur als Reserve auf, bald in grösserem Umfange. Eine besondere Rolle spielen sie bei Anschluss von Theatern an Centralen. Hier, wo der Strombedarf ein überaus ungleicher ist, dient die Aufstellung einer Akkumulatorenbatterie nicht nur zur grösstmöglichen Sicherung des Betriebes, sondern auch zur Entlastung der Centrale während des abnormen Strombedarfs. Es wäre da eine grosse Reihe von Theatern zu nennen. Neben der bekannten Wiener Anlage, wo die Batterie einen sehr erheblichen Umfang hat, erwähne ich das Hamburger Stadttheater, das Theater in Karlsruhe, das Oyly-Carte-Theater u. a. Es fällt den Batterien hier die Stromlieferung für die Proben und für besondere Lichteffekte zu, indem dieselben parallel zu den Maschinen geschaltet, diese auch während des Abends reguliren und unterstützen.

---

[6]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 298.

181. Ja, selbst wenn die eigentliche Stromerzeugung durch Wechselstrommaschinen geliefert wird, wie es bei Benutzung entfernter natürlicher Kraftquellen die Regel ist, wird der Akkumulator eine dankenswerthe Verwendung finden. Da ist als erste Anlage solcher Art die Centrale Kassel zu erwähnen, wo die Kraft, 5,5 km entfernt, von einer Turbinenanlage entnommen, durch Wechselströme dem Beleuchtungsbereich zugeführt wird, um hier Gleichstrommaschinen zu treiben. Mit den Gleichstromdynamos liefert eine grosse Akkumulatorenbatterie von 100 P.S. speciell für das Theater die nöthige Strommenge. Dass das Bestreben, die Dienste einer Akkumulatorenbatterie auch dem Wechselstrome nutzbar zu machen, allgemeinen Anklang findet, beweisen wohl die mehrfachen Versuche, möglichst einfach mit ihm das Laden der Akkumulatoren vorzunehmen. Ich erwähne da nur das Yorke'sche Verfahren, bei welchem die Wechselstromarmatur und die Gleichstromarmatur in einer Maschine vereinigt sind, um die Aufstellung eines besonderen Wechselstrommotors, der eine Gleichstromdynamo antreibt, zu vermeiden. Eine andere Methode ist die, dass der Wechselstrom zunächst durch einen Kommutator nach dem Systeme Patten's in zwei Theile zerlegt wird, indem die positiven Impulse dem einen, die negativen dem andern zugeführt werden. So entstehen zwei Leitungen, eine positive und eine negative, welche pulsirende Gleichströme fortführen. Um diese Ströme direkt zum Laden einer Batterie verwenden zu können, schlägt Föppl[7]) vor, nicht dauernd die ganze Batterie einzuschalten, sondern durch synchron mit den Phasen des Stromes verschobene Kontakte von beiden Enden her die Anzahl der eingeschalteten Zellen zu vermindern und wieder anwachsen zu lassen, sodass zwar die Mitte der Batterie allein dauernd vom Strom durchflossen wird, aber bei anwachsender Stromstärke die ganze Batterie geladen wird. Um dabei doch eine gleichmässige Ladung aller Zellen zu erhalten, ist es nöthig, in der Mitte Zellen grösserer Kapazität als nach den Enden zu einzuschalten. Ob ein derartiges System irgendwo praktisch bewährt ist, entzieht sich meiner Kenntniss.

182. Wenn im Allgemeinen für die Berechnung der Grösse einer Akkumulatorenbatterie für eine Lichtanlage in jedem einzelnen Falle die Verhältnisse verschieden zu liegen pflegen, und

[7]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 305.

deshalb allgemein gültige Angaben über diese Berechnung und deren Resultate sich nicht geben lassen, so wird es doch von Interesse sein, auf eine schematische Berechnung hinzuweisen, welche Schröder[8]) gegeben hat. Er geht aus von dem Maximalbedürfniss des Beleuchtungsgebietes. Unter Annahme eines Dreileitersystems mit Doppelzellenschaltern, eines Nutzeffekts von 75 % für die Akkumulatoren, einer Lampenspannung von 110 Volt, berechnet Schröder mittels einer sinnreichen Nährungsmethode auf graphischem Wege, unter Berücksichtigung des der Stromstärke proportionalen Verlustes in der Zuleitung, die Kapazität des erforderlichen Akkumulators und die nothwendige Pferdekraft der Dynamos. Es ergiebt sich in dem von Schröder zu Grunde gelegten Falle des Maximalbedarfs von 2500 A. und eines 24stündigen Betriebes eine maschinelle Anlage von 274 P.S. bei Akkumulatorenbetrieb, während der direkte Betrieb 906 P.S. erfordern würde, d. h. nur ca. $^1/_3$ der letzteren ist für die erstere Anlage erforderlich. Da diese Berechnung konkreten Verhältnissen entspricht, giebt sie ein gutes Beispiel für die finanzielle Begutachtung eines Beleuchtungsprojektes. Es ist hier nicht der Ort, näher auf diese Fragen einzugehen; wir verweisen deswegen auf die Originalabhandlung.

183. Eine wesentlich andere Benutzung von Akkumulatoren giebt das System Turrettini in Genf, und das ist zu empfehlen, wenn die Ausdehnung des Beleuchtungskreises so gross ist, dass die Kabel zu dick sein müssten, um den Strom in die entfernten Häuser zu leiten, und dadurch eine erhebliche Vertheuerung und gleichzeitige Abschwächung des Stromes eintreten würde. Nach Turrettini werden die Akkumulatorenbatterien, an verschiedene Stellen des Beleuchtungsgebietes vertheilt, alle hintereinander geschaltet (s. Fig. 56), sodass die Maschine direkt gar nicht beleuchtet, oder doch nicht gleichzeitig beleuchtet und ladet. die Akkumulatoren haben dann selbständig, nachdem sie geladen sind, die ihnen zugewiesenen Lampen zu speisen.

Da der Ladestrom eine bestimmte Stärke haben muss für eine gegebene Anzahl von Akkumulatoren, so würde daraus scheinbar folgen, dass immer nur eine gleichmässige Anzahl Akkumulatoren an den verschiedenen Stellen eingeschaltet werden müsste, und dass dementsprechend die ganze Beleuchtungsanlage in gleich-

[8]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 585.

mässige Theile zu zerlegen sei für je eine Akkumulatorenbatterie. Das ist thatsächlich nicht der Fall, da man an einer Stelle sehr wohl zwei Batterien oder drei parallel zu einander legen kann, ohne dass deswegen eine andere Stromstärke nothwendig wäre. Man verringert sogar durch Parallelschaltung zweier Batterien den inneren Widerstand erheblich. Eine Schwierigkeit liegt darin, dass die eine Batterie stärker als die andere entladen wird, daher die Ladungszeiten für die Batterien verschieden sein müssen. Würde man also die Batterien einfach hintereinander schalten, so müsste die eine Batterie stets überladen resp. die andere nicht vollständig geladen werden. Doch auch dies ist vermeidbar, insofern jede Batterie bei normaler Ladung eine bestimmte Anzahl Volt Spannung zeigt. Bringt man nun einen durch die Spannung regulirten automatischen Ausschalter an,

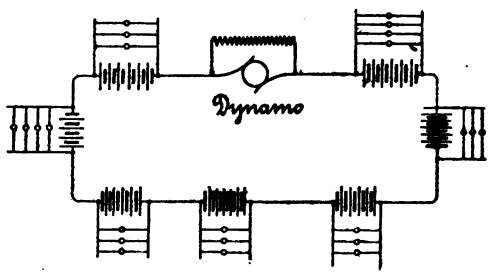


Fig. 56.

welcher, sobald die eine Batterie auf dem Maximum ihrer Spannung angekommen ist, diese selbstthätig ausschaltet, während der Strom für die andern Batterien geschlossen bleibt, so kann offenbar jede bis zu ihrem Maximum geladen werden. Es ist dann nur nothwendig, jede Batterie in Nebenschluss zu legen und für die ausgeschaltete Batterie einen entsprechenden Widerstand einzuschalten, um für die weiter zu ladenden Zellen die Stromstärke möglichst konstant zu erhalten.

Der Vortheil dieser Einrichtung liegt hauptsächlich in der Möglichkeit, von einer Centrale aus gewissermaassen mehrere Centralen zu speisen. Die Ausdehnung einer Gleichstromcentrale hat ja ihre eng gegebenen Grenzen durch die Schwächung des Stromes bei langer Zuleitung, oder wenn diese vermieden werden soll, durch die vermehrten Kosten der dickeren Leitungskabel. Auf

diese Weise braucht niemals das wirthschaftlich richtige Maass der Leitungslängen von den Centralstationen aus überschritten zu werden. Der selbstverständlich in den Akkumulatoren eintretende Verlust von Energie wird, wie schon gezeigt, durch die Vortheile des Dauerbetriebes wieder ersetzt. Ein anderer Vorschlag, der auch gemacht ist, jedes zu beleuchtende Haus, resp. jede Wohnung, mit einer Akkumulatorenbatterie zu versehen, diese tagsüber zu laden und so für jeden Abnehmer eine eigene Stromquelle zu schaffen, scheint mir durchaus unpraktisch. Zunächst erfordern nämlich die Lampen eine ganz bestimmte Spannung. Die gebräuchlichsten Glühlampen möchten die zu 50 und 100 Volt Spannung sein, zu deren Speisung 28 resp. 56 Akkumulatoren erforderlich wären. Mit dieser Anzahl kann man aber nicht 5 oder 10 Lampen speisen, sondern ca. 20—50, je nach den angewandten Akkumulatoren. Man würde demnach bei kleineren Anlagen stets unwirthschaftlich arbeiten. Ferner fällt dann der beim System Turrettini hervorgehobene Nutzen der kürzeren Hauptleitung fort, und endlich würde die Ueberwachung so vieler Sammelstellen eine fast unerfüllbare Aufgabe sein. Es wäre solche Anlage vergleichbar einer Gasanlage, wo jedes Haus seinen eigenen Gascylinder hätte.

Als ein hervorragendes Beispiel einer Anlage mit Unterstationen ist Düsseldorf zu nennen. Die Maschinenanlage liegt vor der Stadt, auf dem Grundstück der neuen Gasanlage. Von hier wird der Strom zu zwei Unterstationen, welche Akkumulatorenbatterien haben, geführt. Die Batterien liegen parallel den Maschinen und bilden für das Verbrauchsleitungsnetz die Centrale. Zunächst ist die Anlage auf 10 000 Lampen berechnet, doch sind die Leitungen und Maschinen so gewählt, dass sie bei Vergrösserung der Batterie für 20 000 Lampen ausreichen; dann werden die Akkumulatoren mit einer Kapazität von 13 280 A. St. an der Stromlieferung betheiligt sein.

In kleinerem Maassstabe, aber mit schwierigeren Verhältnissen, ist die Centrale Gummersbach für 2000 Lampen in einer Maschinenstation mit Reservebatterie und zwei entfernten Unterstationen von Batterien eingerichtet. Bei der langgestreckten Form des Städtchens schien die 2000 Meter lange Hauptleitung nicht auf andere Weise mit Gleichstrom versorgt werden zu können. Die Maschinenstation liegt in der Mitte, die beiden

Akkumulatoren-Unterstationen in den beiden äusseren Dritteln der Gesammtlänge.

Um bei Anwendung entfernter Stationen die Spannung im Leitungsnetz herzustellen, welche beim Laden der Akkumulatoren nöthig ist, hat Witte eine Methode angegeben[9]), die im Wesentlichen darin besteht, dass in die Leitung im Nebenschluss ein Elektromotor gelegt wird, der einen Generator antreibt. Dieser Generator schaltet sich in Reihe in den Ladestrom für die Batterie ein, dadurch wird die Spannung der Primärleitung so erhöht, dass die Akkumulatoren voll geladen werden können, sodass also auf grosse Entfernungen hin solche Unterstationen angelegt werden können, ohne dass die Hauptleitung die hohe Ladespannung zu besitzen braucht.

184. Besonders oft wird der Akkumulator als Regulator und zur Stromergänzung gebraucht in der Parallelschaltung zur Maschine in kleinen Einzelanlagen. Dietrich meint, bei der Anwendung von Gasmotoren sei eine solche Anlage das einzige Mittel, ruhiges Licht zu erzielen. Das ist gewiss richtig in allen Fällen, wo der Motor fortdauernd ungleichmässig belastet wird, wie z. B. in Druckereien. Will man da nicht einen kleinen zweicylindrigen Gasmotor lediglich für die Beleuchtung einrichten, so bleibt nichts anderes übrig, als durch Akkumulatoren zu helfen. Eine derartige Anlage ist z. B. in der Raths- und Universitätsdruckerei zu Rostock seit 1885 in Betrieb. Es sind zur Beleuchtung 170 Glühlampen vorhanden, welche direkt von der an die Dampfmaschine gelegten Dynamomaschine gespeist werden können. Neben der Maschine sind 55 Zellen der Huber'schen Akkumulatoren (Modell 15 G) aufgestellt, welche während der ersten Brennstunden als Regulatoren dienen, etwa bis 12 Uhr nachts; von da an besorgt die Batterie die Speisung von 15 bis 20 Lampen für den Rest der Nacht allein. Besonders wichtig ist das Eingreifen der Akkumulatoren bei kleinen Betriebsstörungen an der Dampfmaschine oder an der Dynamomaschine. Ohne Batterie würde dann alles sofort dunkel sein, und neben dem Druckerpersonal müssten auch die Setzer feiern.

Auch in der deutschen Verlagsgesellschaft „Union" in Stuttgart ist die Stromlieferung von 2 Dynamos von je 400 A. und 107 V. durch eine Akkumulatorenbatterie von 58 Zellen mit

[9]) Elektr. Zeitschrift 1891, p. 10.

einer Kapazität von 224 A. St. ergänzt. Die Batterie dient einmal als Reserve für Betriebsstockungen, andererseits zur Beleuchtung der Verwaltungsräume nach Aufhören des Dampfbetriebes. Da die Dynamos auf zwei gemeinsame Leitungsschienen Strom liefern, müssen die Akkumulatoren in zwei Serien parallel geladen werden und hintereinander entladen.

Statt aller weiteren Aufzählung von Einzelanlagen mit Akkumulatorenbetrieb füge ich nur das Zeugniss bei, welches die Direktoren der grossen Jute-Spinnerei und Weberei Hamburg-Harburg Herrn Huber am 11. Januar 1888 ausgestellt haben über die Beleuchtungsanlage ihrer Fabrik durch 750 Glühlampen, wofür 60 Akkumulatorenzellen des Huber'schen Modells 31 G, parallel mit der Dynamomaschine geschaltet, aufgestellt sind. Die Herren schreiben über die Akkumulatoren: „Dieselben wirken während des Betriebes der Dynamomaschinen als Regulatoren ganz vorzüglich, indem sie überschüssigen Strom aufnehmen und den früher von uns beklagten häufigen Lampenbruch verhindern, bei zu schwachem Strom aber fehlendes ergänzen und so eine grosse Gleichmässigkeit der Beleuchtung vermitteln. Namentlich sind wir aber auch durch unsere Akkumulator-Anlagen gegen momentanes Verlöschen der Lampen bei Betriebsstörungen gesichert und sind auch nach Stillstand der Motoren genügend mit Licht versorgt. Nachdem wir nunmehr ca. 3 Jahre mit Akkumulatoren gearbeitet haben, glauben wir dieselben nicht mehr entbehren zu können und halten solche für ein nothwendiges Requisit jeder grösseren elektrischen Beleuchtungs-Anlage."

Es ist naturgemäss, dass gerade im Fabrikbetrieb die Akkumulatoren eine hervorragende Stellung einnehmen. Denn die in Fabrikanlagen fast immer vorhandenen überschüssigen Pferdekräfte können gar nicht besser verbraucht werden, als zur Ladung einer Akkumulatorenbatterie. Die Dampfmaschine, welche im Betriebe oft sehr verschieden belastet ist, wird dadurch stets voll belastet laufen; so sind die Betriebskosten für die Erzeugung des Lichtes überaus gering.

185. Aber auch in andern Einzelanlagen, wo es sich besonders um absolute Sicherstellung der Lichtlieferung handelt, sind die Akkumulatoren vielfach in grösserem Maasse angewendet worden. Wir erwähnen nur die bemerkenswerthe Anlage der Beleuchtung des Krankenhauses am Urban, wo 124 Tudorzellen grösster Form für die Lieferung von 2200 Amp.-Stunden auf-

gestellt sind, mit einer zulässigen Entladestromstärke von 350 Amp. Dazu sind je zwei Zellen parallel geschaltet, sodass doch Spannung genug vorhanden ist, um die 100 Volt-Lampen brennen zu können. Als ein Unicum[10]) möchten wir nur noch hinstellen, dass der Koncertsaal des Brüsseler Konservatoriums durch Primärbatterien beleuchtet wird, die zunächst Akkumulatoren laden, und von diesen wird der Strom in die Lampen geleitet. Ueber die Oekonomie dieser Beleuchtung habe ich nichts erfahren können.

Eine andere Anlage in Brüssel hat aber, wenn auch unfreiwillig, den Nachweis bringen müssen, wie wichtig eine Akkumulatoren-Reserve für ein Elektricitätswerk ist, es ist das die Centrale der Passage du Nord, welche zwei Batterien Tudor'scher Elemente, à 756 A.St., als Hülfs-Stromquelle besitzt. Als im Frühjahr 1891 das Kesselhaus unter Wasser gesetzt wurde, blieb der maschinelle Theil der Anlage volle 24 Stunden unbrauchbar; da besorgten die Akkumulatoren die Beleuchtung des Gebietes allein und lieferten 1780 A.St., d. h. 17,6 % mehr, als die garantirte Kapazität beträgt, ohne irgend welche Beschädigung aufzuweisen.

C. Akkumulatoren zur Beleuchtung von Fahrzeugen.

186. Eine besonders wichtige Bedeutung haben die Akkumulatoren in den Anwendungen zur Beleuchtung von Fahrzeugen und speciell von Eisenbahnzügen. Wir haben hier vor allem solche Fahrzeuge im Auge, die durch Dampfmaschinen getrieben werden. Es ist bei einer derartigen Betriebskraft leicht möglich, die direkte elektrische Beleuchtung anzuwenden, so lange die Betriebsmaschine in Thätigkeit ist. Handelt es sich um ein Dampfschiff, so wird man freilich niemals die Dynamomaschine mit an die Welle legen, ebenso wenig bei einem Eisenbahnzuge die Lichtmaschine durch eine Radaxe treiben lassen können, da dann in Augenblicken der Ruhe für den Motor, wo gewöhnlich das Licht besonders erforderlich ist, auch die Dynamomaschine stillstände, also Finsterniss herrschte. Während es nun bei einem Dampfschiff in der Regel keine Schwierigkeit machen wird, speciell für

[10]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 596.

den Betrieb der Dynamomaschine einen kleinen Zwillingsmotor aufzustellen, der seinen Dampf entweder von der Hauptmaschine erhält oder von einem Nebenkessel, der dann auch den Betrieb der Krähne leisten kann, so ist beim Eisenbahnzug die Aufstellung eines Nebenmotors auf der Lokomotive, der speciell die Dynamomaschine treibt und seinen Dampf aus dem Hauptkessel erhält, durch die in diesem Falle schon in Betracht zu ziehende Belastung des Zuges nicht sehr empfehlenswerth.

Dazu kommt nun aber, und das gilt bei Eisenbahnzügen in noch höherem Maasse, wie bei Dampfschiffen, dass bei einem Unglücksfall auf der Fahrt der Motor für die Lichtmaschine der Zerstörung preisgegeben ist, und gerade dann, wenn das Licht am meisten Noth thut, verlischt es. Ich sage, bei Eisenbahnen ist dies von grösserer Wichtigkeit, da die Lokomotive, als erster Theil des Zuges, Beschädigungen mehr ausgesetzt ist, wie bei Schiffen die Maschine im Falle der Kollision. Durch verschiedene Unglücksfälle hat sich die Gasbeleuchtung auf Zügen nun aber in letzter Zeit als recht verhängnissvoll erwiesen, und der Wunsch, elektrisches Licht an ihre Stelle zu setzen, ist ziemlich allgemein hervorgetreten. Es sind daher für Eisenbahnzüge Versuche mit Akkumulatoren schon seit längerer Zeit gemacht und haben gute Resultate ergeben.

Freilich sind auch Versuche mit direkter Beleuchtung von der Dynamomaschine bekannt geworden, die die angedeuteten Uebelstände nicht hatten und auch finanziell gute Resultate gezeitigt haben sollen. Ich erwähne die Beleuchtung auf der Zweiglinie Kensington-Highstreet-Putney, Anschlusslinie an die Underground-Linie (London), welche die Elect. Light. Comp. unter Anleitung von Massey besorgt hat. Die für 120 Lampen ausreichende Dynamomaschine wurde durch eine siebenpferdige Dampfmaschine von Willan angetrieben. Diese erhielt freilich nicht den Dampf von der Lokomotive, wurde auch nicht auf dieser aufgestellt, sondern erhielt, da die Lokomotive häufig vom Zuge getrennt wurde, dieser selbst jedoch nicht auseinander gekuppelt wird, ihren Platz in einem besonderen Wagen, und infolge dessen auch eigene Feuerung und Kessel. Auf der kurzen 4 km langen Bahn, wo die Züge von 4 Wagen stets zusammenbleiben, mag eine derartige Anlage zuverlässig sein, für grösseren Betrieb möchte jedoch dies System auf grössere Schwierigkeiten stossen. Jedenfalls bezweifle ich die Rentabilitätsrechnung, bei

welcher Massey 30 % Ersparniss gegen Gasbeleuchtung bei doppelter Lichtstärke, herausrechnete. Er übersieht nämlich dabei die durch den gesonderten Betrieb nothwendige Anstellung eines Maschinisten und die Erfordernisse für den Transport des besonderen Maschinengewichtes, welches freilich nur 3 t beträgt.

187. Schon vor diesem Versuch ist die Beleuchtung von Eisenbahnzügen mit Akkumulatoren eingerichtet. Wenn wir von der Beleuchtung auf der Elsässischen Staatsbahn mit Schulze'schen Akkumulatoren absehen, da diese nur den Charakter eines Vorversuches hatte und auch keine Resultate darüber bekannt geworden sind, so möchte die erste dauernde Anlage die Beleuchtung der Züge auf der Bahn London-Brighton (Ende 1882) sein.

Neben dem Raum für den Zugführer befindet sich bei dieser Anlage im Gepäckwagen ein kleiner Verschlag, in welchem eine kleine Brushmaschine und 24 Zellen der El. Pow. St. Comp. von dem Modell 23 L aufgestellt sind. Die Batterie ist parallel den Polen der Maschine geschaltet nach dem oben angegebenen einfachen System. Die Maschine wird durch ein Vorgelege mittels Riemen von der letzten Achse des Wagens aus getrieben, sodass die Maschine nur arbeitet, wenn der Zug in Fahrt ist. Für diese Zeit wird der Strom für die 86—90 Lampen von der Maschine und der Batterie gemeinsam geliefert; sobald die Zuggeschwindigkeit soweit heruntergeht, dass die Stromstärke der Maschine unter eine bestimmte Grenze sinkt, bei welcher die Akkumulatoren die Dynamomaschine als Motor laufen lassen würden, wird die Maschine selbstthätig ausgeschaltet und die Akkumulatoren besorgen die Beleuchtung allein. Erst nachdem der Zug wieder volle Fahrt hat, schaltet sich die Maschine selbstthätig ein. Während des Tages ladet die Maschine die Akkumulatoren, wobei die Lampen ausgeschaltet sind. Doch ist in dem Raume des Zugführers ein Ein- und Ausschaltergriff angebracht, sodass derselbe beim Passiren der zahlreichen Tunnel auch am Tage die Lampen einschalten kann. Für den grossen Verkehr auf dieser Bahn ist eine derartige Tunnelbeleuchtung von grossem Nutzen. Beim Rückwärtslaufen der Wagen wird statt des ursprünglichen Bürstenpaares der Maschine selbstthätig ein anderes angelegt, sodass die Stromrichtung in der Leitung und, da die Elektromagnete im Nebenschluss zu dieser liegen, auch in den Erregern stets die gleiche bleibt. Da die Anlage seit ihrem Bestehen ohne jede Störung arbeitet und auch die

Akkumulatoren den Erwartungen entsprochen haben, ist nicht zu bezweifeln, dass diese Anwendung der Akkumulatoren eine sehr beachtenswerthe ist.

Was die Rentabilität angeht, so braucht nicht erst hervorgehoben zu werden, dass sich eine solche Beleuchtung bedeutend billiger stellen muss als jede andere. Die Betriebskosten sind verschwindend klein und kommen überhaupt nur durch den Verbrauch an Säure, Schmierung der Maschine und Ersatzkosten für Riemen, Platten und Lampen in Frage. Bisher sind diese Ausgaben bedeutend unter der ursprünglich vorgesehenen Höhe geblieben. Die Verzinsung der Anlagekosten ist natürlich eine höhere wie bei der Gasanlage, da die Anlagekosten grösser sind; die Berechnung dieser lässt sich nach den Angaben der Fabriken leicht aufstellen. Praktisch ist nämlich für die Betriebskraft kein Betrag in Rechnung zu stellen. Da die Strommaschine erst anläuft, wenn der Zug in voller Fahrt ist, so wird der nun eintretende Arbeitsverbrauch als Bremse wirken, und was sonst durch Bremsen verbraucht wird an Arbeitsleistung, wird jetzt als Licht gewonnen.

Für diese Art der Zugbeleuchtung kann man übrigens noch eine Verbesserung dadurch erreichen, dass man die Akkumulatoren auf die einzelnen Wagen unter den Sitzen vertheilt, sodass die Anordnung nach dem System Turrettini zu machen wäre. Der Vortheil besteht nämlich darin, dass dann jeder Wagen für sich die Lichtquelle, welche für mehrere Stunden ausreicht, bei sich führt. Bei Kollisionen oder beim Abtrennen eines Wagens vom Zuge bleibt dieser dann ruhig weitererleuchtet, und der so oft empfundene Nachtheil der Gasbeleuchtung, das gerade im Moment, wo das Licht am meisten nöthig ist, nämlich bei Unglücksfällen, die Beleuchtung aufhört, würde dadurch gehoben sein. Es müssen dann sämmtliche Akkumulatorenbatterien parallel geschaltet sein und jeder einzelne Wagen hat seine Lampen im Nebenschluss liegen. Freilich sind dann nur Lampen von niedriger Spannung anzuwenden, oder man müsste mehrere Wagen des Zuges zu einer Gruppe verbinden. Als Beispiel für eine derartige Beleuchtung erwähne ich die Versuche, welche auf der Strecke London-Derby mit Li[illegible]node-Akkumulatoren angestellt wurden im Jahre 1890. Unter den Sitzen jedes Wagens sind 10 Zellen von ca. 200 kg Gewicht untergebracht. Die gewöhnliche Abtheilung enthält 2 Swan-Lampen zu je 5 Normalkerzen,

die grösseren 4 Lampen. Der Zugführer kann von seinem Wagen aus die Lampen der einzelnen Wagen ein- und ausschalten. Die Ladung der Batterie soll erfolgen durch eine Dynamo- mit besonderer Betriebsmaschine auf der Lokomotive.

Eine ganz analoge Einrichtung ist auf der Bahnstrecke Fulda-Elm seitens der Königlichen Eisenbahndirektion Frankfurt a. M. durchgeführt worden. In dem Gepäckwagen war eine Dynamomaschine von der Firma Möhring in Frankfurt aufgestellt und eine Akkumulatorenbatterie von 26 Zellen. Die Maschine ward auch hier von der Radachse aus getrieben durch Riemenübertragung, und liefert die Maschine bei 750 Umdrehungen 12 Ampère. Die Schaltung war insofern eine andere, als die Maschine in voller Fahrt die Beleuchtung allein besorgte, bei einer Geschwindigkeitsvermehrung auf 30 km pro Stunde wurde dieselbe ausgeschaltet und die Akkumulatoren eingeschaltet, welche tagsüber geladen wurden. Während der verminderten Fahrt und auf den Stationen speisen die Akkumulatoren allein die Lampen, um nach Wiedereintritt grösserer Fahrgeschwindigkeit ausgeschaltet zu werden und wieder der Maschine die Speisung allein zu überlassen. Ueber die Kosten dieser Anlage ist zu bemerken, dass die Maschinenanlage 2500 Mk., die Einrichtung eines Personenwagens je nach der Anzahl der Lampen 65—80 Mk. kostete. Der Preis für eine Lampenstunde stellte sich inkl. Verzinsung und Amortisation auf 0,8 Pfg.

Mit den älteren Typen der de Khotinsky'schen Akkumulatoren ist eine Zugbeleuchtung durchgeführt auf den Württembergischen Staatsbahnen von Seiten der elektrotechnischen Fabrik Cannstatt. Die Anordnung ist analog der bei den vorigen Beispielen geschilderten. Im Gepäckwagen befindet sich die von einer Radachse aus getriebene Dynamomaschine und die Akkumulatorenbatterie. Bei der Probefahrt am 2. November 1885 waren vier Personenwagen, ein Post- und der Gepäckwagen auf diese Weise erleuchtet durch Bernsteinglühlampen von 10,5 und 25 Normalkerzen Helligkeit. Die letztere Lichtstärke wird nur im Postwagen verwendet, die Lampen von 10 Kerzen im Innern der Wagen und die von 5 Kerzen auf den Perrons. Der Betrieb erfordert den Aufwand von 4 Pferdekräften. Wenn jedoch tagsüber geladen wird, so kann man den grössten Theil der zur Ladung nöthigen Energie durch die Benutzung der Gefälle der Bahn erhalten, wobei dann das Treiben der Dynamomaschine

eine Bremse ersetzt. Thut man dies, so entstehen durch Verbrauch von Kohlen gar keine Betriebskosten. Der Zugführer resp. Lokomotivführer hat tagsüber nur an den entsprechenden Stellen der Bahnlinie die Strommaschine ein- und auszuschalten. Bei jener Anlage ist darauf nicht Rücksicht genommen, sondern in der Berechnung der Kohlenverbrauch für 4 Pferdekräfte als Betriebskosten in Rechnung gestellt. Es stellt sich nach 5 Monate langem Dauerbetrieb der Betrag für eine 5 Kerzen-Lampe unter starken Abschreibungen und Einrechnen der Ausgaben für Kohlen, Schmieren, Bedienung etc. auf 3,15 Pfg. pro Lampenbrennstunde bei Annahme von nur 2100 Brennstunden im Jahr. Später ist die Einrichtung so getroffen, dass jeder Wagen 2 Akkumulatorenbatterien von je 8 Zellen erhält, von denen immer eine geladen wird, während die andere die Lampen speist. Bei dieser Art stellt sich die Lampenbrennstunde auf 3,36 Pfg. und der Preis pro Kerze auf 0,81 Pfg. Wie mir die Generaldirektion der Königlich Württemb. Staats-Eisenbahnen mittheilt, ist der Betrieb um deswillen nicht dauernd vom Staate eingerichtet, weil sich die Kosten erheblich höher stellen als die der Gasbeleuchtung. An der technischen Einrichtung sind jedoch keinerlei Mängel hervorgetreten während der kurzen Zeit des Betriebes.

Neuerdings ist dieselbe Akkumulatorenfabrik nun mit einer neuen Beleuchtungsanordnung vorgegangen für einen Wagen der kgl. Eisenbahndirektion Frankfurt a. M., worüber Uppenborn ausführlich berichtet hat. Unter jedem Wagen sind zwei kleine Akkumulatorbatterien von 8 Zellen im Gesammtgewicht von 300 kg an beiden Enden des Wagens angeordnet in Kästen, die mit leichter Mühe aus- und eingerollt werden können. Die Elektroden haben durch Hartgummifassungen, die durch Gummibänder verbunden sind, eine grössere Festigkeit erhalten, um gegen Stösse gesichert zu sein. Jede Batterie hat eine Kapazität von 200 A.-St. und speist 4 Lampen à 8 Normalkerzen und 1 Lampe zu 5 Normalkerzen. Die Spannung der Lampen ist 16 V., der Strombedarf 7 A. Es reicht also die Batterie für ca. 30 Stunden aus. Derartige Probewagen laufen von Frankfurt nach Fulda und nach Berlin. Hoffen wir, dass es nicht bei den Probeversuchen bleibt.

Es setzen diese Wagen also feste Ladestationen voraus. Da für die Hauptverkehrsstränge immerhin auch in Deutschland schon Endstationen genug vorhanden sind, wo Centralbeleuchtungen oder

Bahnhofsbeleuchtungen im Betrieb sind, so steht der Einführung dieses Princips keinerlei Hinderniss von dieser Seite mehr im Wege. Die Ladung von der Maschine aus oder von der Radachse hat ja das gegen sich, dass die Krafterzeugung bei beweglichen Maschinen erheblich theuerer ist, als bei stehenden, ausserdem ist aber zu bedenken, dass die Kraft der Maschine für die Fortbewegung erforderlich, hier auch voll ausgenutzt werden muss. Und bei dem Bestreben, möglichst grosse Geschwindigkeit zu erzielen, werden Kraftabgaben an die Beleuchtung nicht auf Sympathie zu rechnen haben. Es bewegen sich daher die vielen Versuche, die in letzter Zeit mit der elektrischen Beleuchtung der Züge gemacht sind, auch wesentlich in der letzterwähnten Richtung, dass nämlich feste Ladestationen eingerichtet sind, wo die Akkumulatoren ausgewechselt werden. Besonders in der Schweiz ist man mit diesen Versuchen, und zwar in grossem Maassstabe, vorgegangen. Die Jura-Simplon-Bahn verfügt über 120 Wagen mit elektrischer Beleuchtung. Zur Ladung sind zwei Stationen in Freiburg und Biel errichtet, wo Wasserkraft die ladenden Dynamo's treibt. Die Huber'schen Akkumulatorenbatterien, für jeden Wagen besonders angeordnet, haben eine Kapazität von ca. 130 Amp. Stunden. Die Lampen haben eine Spannung von 18 V. Die Akkumulatorenfabrik Marly hat mit der Bahnverwaltung einen Vertrag abgeschlossen, wonach die Fabrik gegen 25 Fr. Entschädigung per Jahr auf 5 Jahre die ordnungsmässige Funktionirung der Batterien gewährleistet. Die Nordostbahn hat einige Wagen von der Fabrik Oerlikon mit Gelatineakkumulatoren, andere mit Huberakkumulatoren ausrüsten lassen, und die Centralbahn fährt mit einem Wagen, der durch Oerlikonakkumulatoren von 160 A.-St. Kapazität erleuchtet wird.

Eine besonders grossartige Beleuchtung hat der Wiener Hofzug, welcher von der Firma Ringhofer in Prag gebaut ist, erhalten. Die normale Beleuchtung wird freilich von direktem Maschinenbetrieb geliefert, jedoch hat jeder Wagen eine Akkumulatorenbatterie von 30 Tudorzellen erhalten, welche automatisch eingeschaltet werden auf die Lampen zu 50 V. Spannung, sobald der Wagen ausgekuppelt oder die Maschine abgestellt wird. Die Lampen brennen mit 10 oder 16 Kerzen, und ihre Zahl ist 123, vertheilt auf 8 Wagen.

Die Versuche mit allgemeiner elektrischer Zugbeleuchtung werden fast von allen grösseren Eisenbahnverwaltungen angestellt.

Ich nenne nur die Oesterreichische Nordwestbahn, welche mit Oerlikonakkumulatoren Probebeleuchtungen ausführt, die kgl. Eisenbahndirektion Berlin, die kgl. ungarische Staatseisenbahn, welche zunächst einen Zug mit Tudorakkumulatoren beleuchtet, um demnächst alle Expresszüge auf diese Weise zu erleuchten. Selbst in New South Wales hat die Probebeleuchtung durch Akkumulatoren ein gutes Resultat gezeitigt, sodass dort dem Dauerbetrieb mit Sicherheit entgegengesehen wird.

Bedenken, die sich gegen eine solche Beleuchtung vom finanziellen Standpunkt erheben, verdienen keine Beachtung. Denn es ist durch die verschiedenen Versuche erwiesen, dass die elektrische Zugbeleuchtung nicht wesentlich mehr kostet, als die Beleuchtung mit Oelgas. Aber selbst wenn die Lampenbrennstunde 1 oder 2 Pfg. theurer wäre, würde das thatsächlich nicht in die Wagschale fallen. Selbst wenn man für jeden Passagier eine einzige Lampe rechnen wollte, würde derselbe auf der Strecke Berlin-Hamburg doch nur 4—8 Pfg. mehr zu zahlen haben, um den „grossen" Einnahmeausfall zu decken. Das Opfer wäre doch wohl für die grössere Helligkeit und grössere Sicherheit zu bringen.

188. Der Eisenbahnzugbeleuchtung schliesst sich die der Strassenbahnwagen an. Nicht nur dass der gewöhnliche Strassenbahnwagen billiger und besser durch 3—4 Akkumulatorenzellen erleuchtet wird, auch elektrische Wagen mit direkter Stromzuführung benutzen mit Vorteil eine kleine Batterie zur Erleuchtung. Der Betriebsstrom in der Zuleitung ist wegen seiner grossen Schwankungen bei verschiedener Belastung wenig geeignet, die Beleuchtung zu übernehmen. Ich nenne von solchen Pferdebahnwagen mit elektrischer Beleuchtung nur die der Bradford Tramways- und Omnibus-Compagnie.

Auch Wagen und Schlitten werden bereits in grösserem Maassstabe mit elektrischem Licht durch Akkumulatorenbatterien versehen. Die Firma Kühlstein-Berlin-Charlottenburg hatte in Frankfurt a. M. mehrere derartige Wagen ausgestellt, welche den Vorzug haben, dass nicht nur die vorgeschriebenen Seitenlaternen angebracht sind, sondern auch dem Innern des Wagens Licht gespendet wird. Nur 9 Akkumulatoren kleiner Form sind unter dem Kutschersitz angebracht und speisen 2 oder 3 Lampen ca. 6—8 Stunden.

189. Ein besonderes Interesse bringt man den tragbaren elektrischen Lampen entgegen, mit Rücksicht auf die Verwendung in Bergwerken. Direkte Stromzuführung ist, abgesehen von anderen Schwierigkeiten, schon wegen der Gefahr, schlagende Wetter zu entzünden, ausgeschlossen. Grubenlampen, welche die grösstmögliche Sicherheit bieten, sind schon von verschiedenen Seiten vorgeschlagen. Wir begnügen uns zwei Formen zu beschreiben. Die Steller-Lampe, welche in England viel Anklang gefunden hat, besitzt eine kleine Akkumulatorenbatterie aus 2 Lithanodezellen von je 5 Platten (2 positiven und 3 negativen). Diese können in 5 Stunden mit 1 A. und 4 V. geladen werden, und reichen dann aus, um ein Lämpchen von 1 Normalkerze 12—14 Stunden zu speisen. Der Akkumulator steht in einem galvanisirten Stahlblechkasten, von dem er durch Gummikissen isolirt ist. , Die ganze Lampe wiegt 1600 gr. Die Zuleitung zur Lampe ist sorgfältig isolirt, diese selbst steht in doppelter Glashülse auf einer Springfeder. Wenn das äussere Glas zerbricht, tritt die Glühlampe automatisch in den Behälter zurück, sodass sie dann nicht unbrauchbar wird. Ein äusserlich erreichbarer Kommutator giebt die Möglichkeit, die Lampe zu löschen und zu entzünden. Auf der Frankfurter Ausstellung zog die Pollak'sche Grubenlampe, welche 1800 gr. wiegt, die Aufmerksamkeit der „Bergwerk"-Besucher auf sich. Ein kleiner Pollak'scher Akkumulator mit ca. 10 A. St. Kapazität, in Ebonitkasten, steht auf einer unoxydirbaren Metallplatte und ist seitlich durch einen viereckigen Mantel, oben durch einen Deckel aus gleichem Metall geschützt. Durch eine elastische Kautschukplatte unter dem Metalldeckel werden die Zuleitungen zur Lampe in federnden Kontakt mit den Polen des Akkumulators gebracht. Die Lampe sitzt oben auf dem Deckel in einem Glascylinder, der durch einen Metalldeckel fest auf den Akkumulatorbehälter gedrückt wird. Sobald dieser Glascylinder zerbricht, hebt der elastische Kautschukdeckel den Kontakt im Innern auf und die Gefahr der Explosion ist durch das Verlöschen der Lampe beseitigt. Die Brenndauer wird zu 10 Stunden angegeben, während ein etwas grösseres Modell 16 Stunden brennen soll. Beide besprochenen Lampen unterscheiden sich nicht wesentlich in der Form von den üblichen Grubenlampen, aber sie bieten dem Arbeiter den grösstmöglichen Schutz.

D. Akkumulatoren zur Bewegung von Fahrzeugen.

190. Wir wenden uns nun der Benutzung der Akkumulatoren zur Bewegung von Böten und Wagen zu. Es ist freilich auch die Hoffnung ausgesprochen, durch die Akkumulatoren die Luftballonfahrt für die Praxis brauchbar zu machen, und sie aus dem Gebiet der Schaustellungen und wissenschaftlichen Versuche in den Dienst des Verkehrs zu stellen. Wir müssen zugeben, dass nicht gänzlich resultatlos verlaufene Versuche mit solchen, durch Akkumulatoren getriebenen Ballons, in den bekannten Fahrten von Meudon nach Paris und zurück vorliegen, allein das grosse Gewicht der Akkumulatoren ist ein zunächst noch nicht überwundenes Hinderniss, und es ist diese Frage durchaus noch im Stadium der wissenschaftlichen Versuche. Die Methode des Betriebes eines solchen Ballons ist eine an sich sehr einfache. Die Akkumulatoren werden in der Mitte der Gondel angebracht, welche am besten langgestreckt gebaut ist, sie treiben einen Motor, der die Flügelschraube dreht. Das Gewicht der Akkumulatoren ist übrigens hierbei nicht das einzige Hinderniss, eine fast grössere Schwierigkeit liegt in der Konstruktion eines passenden Motors und der Flügelschraube. Zu irgend einem Abschluss ist diese Frage noch nicht geführt.

191. Weiter ist man bereits gekommen auf dem Gebiet des Baues elektrischer Boote. Nachdem schon mehrfach Versuche mit derartigen Booten auf Flüssen und Seen gemacht waren, setzte die Fahrt der Volta am 13. September 1886 über den Kanal von Dover nach Calais die Welt in Erstaunen. Da die See vollständig ruhig war, lag diesem Experiment freilich kein grösseres Hinderniss im Wege, wie einer Fahrt auf Flüssen und Seen. Für bewegte See, wo das Schiff starke Neigungen bekäme, ist die Verwendung von Akkumulatoren selbstverständlich ausgeschlossen, weil die Flüssigkeit ausfliessen oder doch überlaufen würde, eine Anbringung cardanischen Gehänges aber selbstverständlich ausgeschlossen ist. Die durchfahrene Strecke bei jener Reise der Volta betrug 87 km und wurde in 8 Stunden zurückgelegt. Die 61 Akkumulatorzellen, welche ein Gewicht von circa 2 t hatten, lieferten zu Anfang 28 Ampère, zum Schluss 24 Ampère für 2 Reckenzaun'sche Motoren, welche eine dreiflügelige

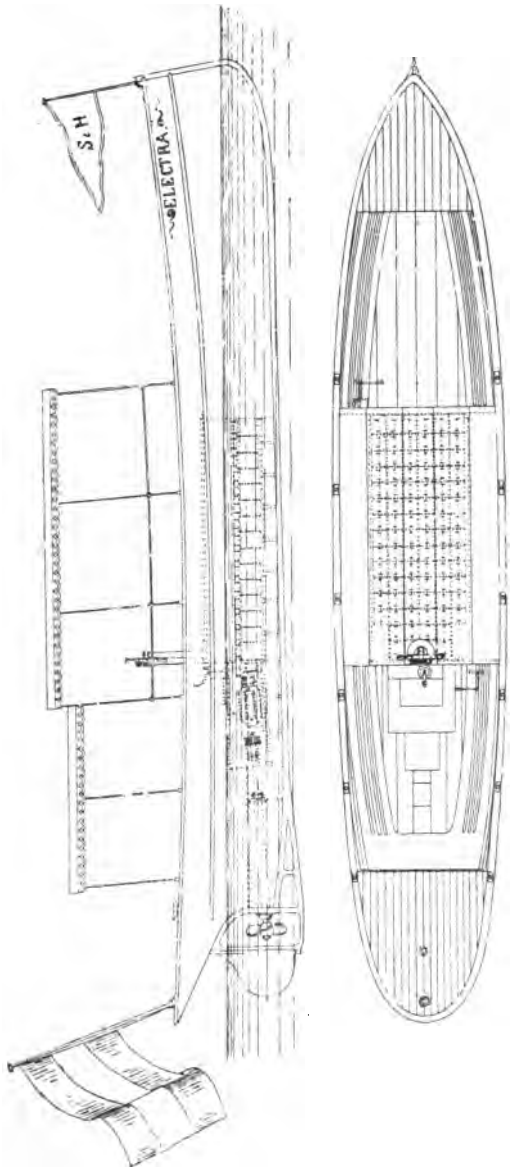


Fig. 57.

Schraube von 0,5 m Durchmesser trieben. Für langsame Fahrt werden die Motoren hintereinander geschaltet, für schnelle parallel. In letzterer Schaltung sollen die Motoren 12 (?) Pferdekräfte leisten und der Schraube eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 600 bis 1000 Touren in der Minute geben. Das Boot war 11,3 m lang und 2,1 m breit und fuhr absolut geräuschlos. In Calais wurde $^3/_4$ Stunden Rast gemacht, ohne dass die Akkumulatoren neu geladen wurden.

Schon 1881 trieb Trouvé in Paris ein kleines Boot durch Akkumulatoren und will in neuester Zeit eine Geschwindigkeit von 16,7 km. p. St. erreicht haben; Reckenzaun fuhr 1882 auf der Themse und 1883 in Wien mit einem solchen Boote, 1885 baute derselbe in London ein Boot von 6 m Länge und 1,5 m Breite für 20 Personen. Letzteres erreichte, durch 50 Akkumulatoren getrieben, eine Geschwindigkeit von 13 km. p. St. bei 160 Volt und 37 Amp. und 700 bis 800 Umdrehungen der Schraube. Bei dieser Beanspruchung reicht die Ladung nur für 4 Stunden. Die Handhabung des Schiffes war sehr bequem. Am Steuer befindet sich auch der Umschalter für die Bürsten des Motors, sodass vor- und rückwärts gelaufen werden kann, desgleichen ein Aus- und Einschalter für verschiedene Anzahlen der Zellen, um langsam und schnell fahren zu können. Letzteres wird besser vermieden und statt dessen das System der gruppenweisen Hintereinander- und Parallelschaltung benutzt, wie wir es bei dem Strassenbahnbetrieb auseinandersetzen werden, und wie es bei der Konstruktion des Bootes „Elektra“ durch Siemens & Halske angewendet ist.

Ueber dieses Boot (Fig. 57) hat Herr Oberingenieur Frischen der Polytechnischen Gesellschaft in Berlin am 7. Oktober 1886 Mittheilung gemacht. Das Schiff war nicht gebaut, um Erfahrungen mit dem elektrischen Betriebe zu machen, sondern um neue Logapparate zu prüfen. Trotzdem sind die Angaben über dies Schiff auch vom Standpunkt des elektrischen Betriebes wichtig genug. Das von Holtz in Harburg aus verzinktem Stahlblech gebaute Boot ist 11,5 m lang, 2 m breit und hat bei einem Tiefgang von 0,8 m Platz für 20 bis 30 Personen. In der Mitte des Schiffes sind 80 Akkumulatoren unter einem niedrigen Deck zwischen 2 wasserdichten Schotten, welche das Schiff in 3 Abtheilungen theilen, aufgestellt. Die Akkumulatoren werden von einer festen Station in circa 8 Stunden mit 3,81 PS. geladen.

Die Akkumulatoren treiben eine Dynamomaschine, deren Axe mit der Schraubenwelle gekuppelt ist. Diese Kuppelung ist elastisch, um sowohl beim Stromschluss ein Stossen für die Schraube und das Schiff, wie bei etwaigen Beschädigungen an der Schraube Rückstösse für die Maschine zu vermeiden. Diese Kuppelung ist dadurch hergestellt, dass beide Wellen in einander gegenüberstehenden Scheiben endigen, welche an ihrem Rande zur Richtung der Axe parallele Zapfen tragen, die mit grossem Spielraum in einander fassen. Dann ist zwischen je zwei benachbarten Zapfen eine Anzahl Spiralfedern so angebracht, dass sie bei Drehung nach beiden Seiten auf Zug wirken. Die Dynamomaschine macht bei dieser Anordnung also ebenso viel Touren, wie die Schraube, und in der Konstruktion einer solchen schnellgehenden Schraube liegt die Hauptschwierigkeit für die Konstruktion. Um nämlich keine übermässige Belastung des Schiffes durch eine grosse langsamlaufende Dynamomaschine zu bewirken, muss die Maschine klein sein. Diese muss daher, um die nöthige Kraft zu entwickeln, schnell laufen. Die Schraube hat deshalb nur 0,4 m Durchmesser und giebt bei 800 Umdrehungen dem Schiff eine Geschwindigkeit von 10 bis 11 km in der Stunde. Die verschiedene Geschwindigkeit wird erhalten durch 3 Arten der Schaltung. Durch den Umschalter am Steuerrad kann entweder die ganze Batterie hintereinander eingeschaltet werden, dann hat man die grösste Schnelligkeit, oder die Batterie ist in zwei Gruppen parallel geschaltet, oder endlich in 4 Gruppen. Alle drei Schaltungsweisen lassen sich auf Vorwärts- und Rückwärtsbewegung anwenden. Jeder Akkumulator wiegt 26 kg, die Batterie also circa 2 t. Ein Akkumulator kann in 4 Stunden 35 Ampère abgeben bei einer mittleren Spannung von 2 Volt, alle 80 liefern also 5600 V.A. in 4 Stunden, oder circa 7,61 el. Pferdestärken.

Die Elektra erfreute auch die Besucher der Frankfurter Ausstellung 1891 durch ihre Fahrten auf dem Main. Neben dieser hatte das elektrische Boot der Firma Escher, Wyss & Co. aus Zürich, welches mit 56 Akkumulatoren der Oerlikon-Fabrik armirt ist, regelmässige Fahrten von der Mainausstellung zum Fahrthor auszuführen. Die Akkumulatoren sind auf diesem erheblich grösseren Schiff unter Deck angebracht, Steuerung und Schaltung befindet sich ebenfalls in der Mitte des Schiffes, und verleiht die auf der Welle der Dynamo sitzende Schraube dem Schiffe eine maximale Geschwindigkeit von 10 km p. Stunde. Die Zellen liefern 5 bis 6 Stunden ausreichenden Strom.

Auch in England sind die Versuche mit elektrischen Booten fortgesetzt. Neuerdings hat die Firma Woodhause & Rawson eine Pinasse vom Stapel gelassen, welche ursprünglich zum Transport der Soldaten von Chatam nach Sheerness gebaut ist. Das Boot hat 70 E. P. St. Zellen mit einer Kapazität von 120 A.-St. Der Elektromotor erfordert bei voller Kraft 32 Ampère. Es kann das Boot also nur $3^1/_2$ St. so fahren. Die Schraube macht bei dieser Kraft 800 Umdrehungen pro Minute und giebt dann dem Boote eine Geschwindigkeit von 13 km p. St. Zunächst werden mit diesem Boote umfassende Versuche seitens der Kgl. Ingenieure vorgenommen. Dann aber verlautet auch, dass die erbauende Firma mit der Einrichtung einer allgemein benutzbaren Ladestation an der Themse eine Verallgemeinerung des elektrischen Bootbetriebes verbinden will.

Eine eigenartige Anwendung der Akkumulatoren wird von dem von Oberst Nobel 1886 erbauten elektrischen Schiff „Spark" gemacht. Dieses enthält 30 Akkumulatorzellen des Modells 23 S der El. P. St. C. Jedes Element steht in einem Holzkasten. Mit den Akkumulatoren, welche an einer Centralstation geladen werden, kann man entweder einen kleinen Motor von $1^1/_2$ Pferdekräften treiben, der dem Schiff eine Geschwindigkeit von circa 10 km p. Stunde verleiht, oder auch Glühlichter damit speisen. Letzteres ist der eigentliche Zweck des ganzen Bootes, das nur 25 Fuss lang ist. Die Pulvermagazine der Klg. Waltham Abtei liegen nämlich von der Dynamomaschine so weit entfernt, dass man ihnen nicht gut direkt Strom zuführen kann. Darum fährt dies Boot vor das Magazin und legt zwei Verbindungsdrähte an die dort installirten Glühlampen; so kann man auch Abends gefahrlos in den Magazinen arbeiten ohne grossen Kostenaufwand, welchen die Anlegung eines besonders langen Zuleitungsdrahtes von der Centrale aus verursachen würde, noch auch bedingt Anheizen und Aufhören des immer nur für kurze Zeit nöthigen Betriebes einen nutzlosen Kohlenverbrauch. Es entspricht also dieses Boot den beweglichen Akkumulatoren-Batterien, welche von der El. P. St. C. in London auf Wagen in geladenem Zustande nach dem Ort ihrer Bestimmung gefahren werden, um dort, wo keine elektrische Anlage ist, bei besonderen Gelegenheiten elektrisch beleuchten zu können.

Ueber die Rentabilität der elektrischen Boote liegen noch keine zuverlässigen Zahlenangaben vor. Dass von dabei interes-

sirten Technikern günstige Zahlen ausgerechnet sind, versteht sich von selbst; wir haben keine Veranlassung, diese Berechnungen zu reproduciren. Jedoch glaube ich gern, dass die Anlage rentabel ist; vor allem, wenn die Möglichkeit vorhanden ist, die Akkumulatoren in einem grösseren Fabrikbetrieb nebenbei zu laden von Maschinen, die zeitweilig nicht voll beansprucht sind. Vorzüge dieser elektrischen Boote sind jedenfalls der absolut ruhige Gang und die Freiheit von Rauch. Wer in einem grösseren Hafen die durch die kleinen Hafendampfer emporgeschleuderten Rauchwolken gesehen hat, wird den Wunsch begreiflich finden, diese Rauchwolken vermieden zu sehen.

192. Im den Kriegsmarinen hat man den Torpedobooten mit elektrischem Betrieb Aufmerksamkeit um des Willen in höherem Grade zugewandt, weil bei völliger Rauchvermeidung die Boote ihr Ankommen nicht markiren. Besonders das Problem der unterseeischen Boote ist es, welches die verschiedenen Marine-Verwaltungen beschäftigt hat. Die französische Marinekommission prüfte in Havre das von Zédé konstruirte Boot Gymnote, welches mit 564 Akkumulatoren des Systems Desmazures ausgerüstet war. Die Versuche sollen befriedigend ausgefallen sein.

Wir erwähnen ferner das Boot von Waddington, welches 45 Akkumulatoren à 600 Amp.-St. Kapazität besitzt. Mit einem Strom von 66 Amp. und 90 Volt liefert die Batterie 7,96 Pferdestunden. Der Motor ist mit der Schraube gekuppelt und giebt dieser 750 Umdrehungen per Minute. Die Geschwindigkeit ist 13 km 10 Stunden lang; nimmt man geringere Stromstärken, so kann das Boot 170 km resp. 250 km weit fahren. Sowohl die Fortbewegungsschraube, als auch zwei horizontal laufende Schrauben vorn und hinten, welche beim Eintauchen gebraucht werden, erhalten ihre treibende Kraft von den Akkumulatoren.

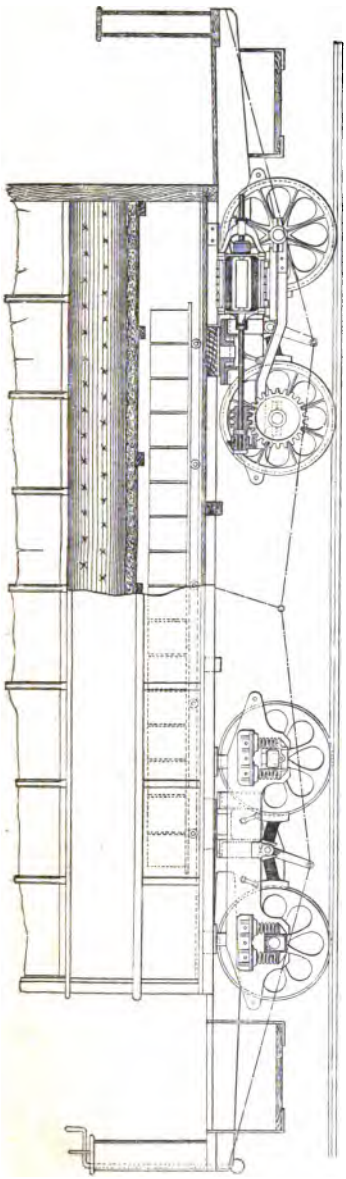
Das Boot von Cabanyes, Major in der spanischen Armee, hat 160 grosse Akkumulatoren und einen Motor von 60 Pferdekräften des Systems Brown-Oerlikon. Die Kapazität der Akkumulatoren soll alles Dagewesene bei weitem übersteigen. Jedoch ist die ganze Sache, trotz der unzähligen Zeitungsartikel darüber, noch recht mysteriös.

Bei dem Untersee-Boote von Chapmann und Brien arbeitet nur der automatische Eintauchungsapparat mit einem geringen Strome; die treibende Kraft aber wird durch Verbrennung von Sauerstoff mit Petroleumdampf bewirkt.

Das unterseeische Boot „La Peral“ ist in San Fernando vom Stapel gelassen. Dasselbe ist mit 600 Akkumulatoren ausgerüstet, die 5 Motoren treiben, von denen zwei die Schraube drehen, jede mit 30 Pferdekräften. Die anderen nur schwachen Motoren dienen zum Untertauchen. Die Probefahrten dieses Bootes sollen überaus günstig ausgefallen sein. Sie fanden in Cadix statt. Das Boot fuhr stundenlang in einer Tiefe von 10 m unter Wasser mit einer Geschwindigkeit von 8 Knoten p. St. Zu erwähnen sind auch die Versuche mit dem Torpedo von Halpine in New York. Der Schwimmer wird durch eine Akkumulatorenbatterie mit Elektromotor angetrieben, mittels elektrisch gelenkten Steuers geleitet und löst sich, sobald der vordere Theil, der eigentliche Zündkörper, sein Ziel erreicht hat, von diesem los und fährt automatisch zurück, während der Zündkörper explodirt.

193. Der Betrieb von Strassenbahnen wird in den meisten Fällen billiger und besser als durch Pferde, durch Elektricität eingerichtet werden können. Es stehen da verschiedene Systeme zur Verfügung. Am verbreitetsten ist ohne Zweifel der elektrische Betrieb mit direkter Stromzuführung. Diese kann oberirdisch und unterirdisch stattfinden. Bei beiden ist natürlich der Akkumulator von keiner Bedeutung. Die Nachtheile der direkten Stromzuführung hier im Einzelnen zu besprechen, möchte für den Zweck dieses Buches zu weitgehend sein. Auch die in Etagenhöhe anzulegenden Hochbahnen, wie sie Siemens vorgeschlagen, möchten mancherlei Bedenken begegnen. Es genügt für uns, dass ganz allgemein zugegeben wird, dass der ideal schönste Betrieb mit Akkumulatoren einzurichten ist. Insofern jeder Wagen seine Betriebskraft selbständig mit sich führt und ohne Veränderung am Schienennetz der Uebergang von Pferdebetrieb in den elektrischen stattfinden kann. Es sind daher Versuche mit Akkumulatoren seit längerer Zeit gemacht, und schon giebt es mehrere Bahnen, wo diese Betriebsart dauernd eingeführt ist. Obwohl in Deutschland die ersten elektrischen Bahnen sowohl versuchsweise, wie im Dauerbetrieb ausgeführt sind, ist hier ein dauernder Akkumulatorenbetrieb noch nicht vorhanden. In der Richtung ist Amerika der alten Welt erheblich vorausgeeilt.

Am bekanntesten von den deutschen Versuchen sind die Betriebe dieser Art in Berlin und in Hamburg geworden durch vielfache Berichte über dieselben. Auch über die Brüsseler Versuchsanlage ist mancherlei veröffentlicht worden, doch nicht wirkliche



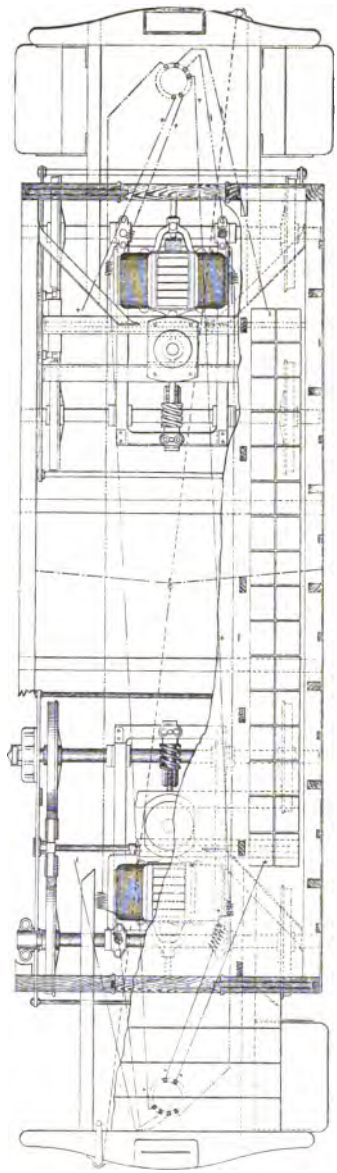
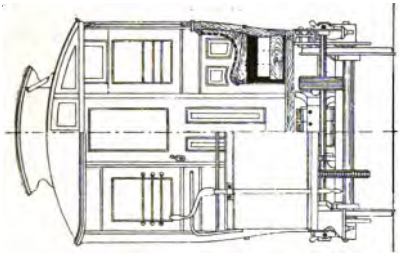


Fig. 58 und 59.

Versuchsergebnisse. Die von der Gesellschaft „Les Tramways Bruxellois" geschaffene Anlage mit Akkumulatoren von Julien war für 12 Wagen eingerichtet, von denen jedoch nur 10 fertiggestellt und nur durchschnittlich 2 im Betrieb waren; dass bei solcher Einrichtung eine Unterbilanz das Ergebniss war, ist wohl selbstverständlich. Vom 17. April bis 8. Mai 1887 fuhr nur ein Wagen, dann bis zum 9. September nur zwei und endlich drei Wagen; dass mit solch mangelhaftem Betriebe keine Verzinsung des Anlagekapitals erreicht werden konnte, musste sich die Gesellschaft klar machen, und so sehr die Zeitungsnotiz, dass sich eine Unterbilanz von circa 12700 Mk. beim elektrischen Betriebe ergeben habe, geeignet war, das Publikum abzuschrecken, so wenig beweisen diese Resultate für die Unbrauchbarkeit des Systems.

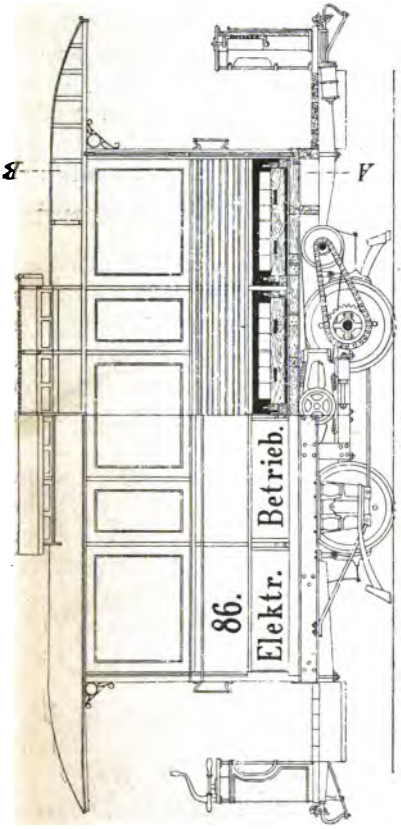
Die Berliner Versuche[1]) fanden in der zweiten Hälfte von 1885 statt und waren mit dem Reckenzaun'schen System auf der Grossen Berliner Pferdebahn durch G. A. Plewe eingerichtet. Der Wagen (Fig. 58 u. 59) ist für 34 Personen incl. Führer und Schaffner im Gewicht von ca. 2,2 t bemessen und wiegt selbst in voller Ausrüstung mit Akkumulatoren ca. 3,75 t, so dass das Gesammtgewicht, welches bewegt werden muss, ca. 6 t beträgt. Als Stromquelle sind unter den Sitzen 60 Zellen von den Abmessungen 20,5 × 20,5 × 14 cm so vertheilt, dass auf jeder Seite je 2 Reihen von 15 Zellen angebracht sind. Die Kästen sind aus Teakholz mit Blei ausgekleidet, stehen auf Brettern, die auf Rollen beweglich sind, und enthalten 10 positive und 11 negative Platten. Das Gesammtgewicht der Akkumulatoren ist ca. 1,2 t. Diese geben ihren Strom bei stetiger Hintereinanderschaltung an 2 Reckenzaun'sche Motoren ab, von denen jeder nur 200 kg wiegt. Das Gewicht des Motors ist also sehr gering im Verhältniss zu dem der Akkumulatoren, dafür liefert er aber auch nur ca. 50% Nutzeffekt. Der Wagen läuft auf 8 Rädern, die 4 vorderen bilden zusammen einen Wagen und ebenso die 4 hinteren; diese beiden einzelnen Wagen tragen Drehkolben, auf welchen der verbindende Oberbau ruht. Diese Einrichtung ermöglicht das Durchfahren sehr scharfer Kurven von kaum 10 m Radius. Die beiden Motoren, welche bis zu 10 Pfkr. liefern sollen (?), sind vorn und

[1]) Vortrag von Zacharias: Elektr. Zeitschrift 1886, p. 4. Abhandl. von Rühlmann: Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 1886, p. 358.

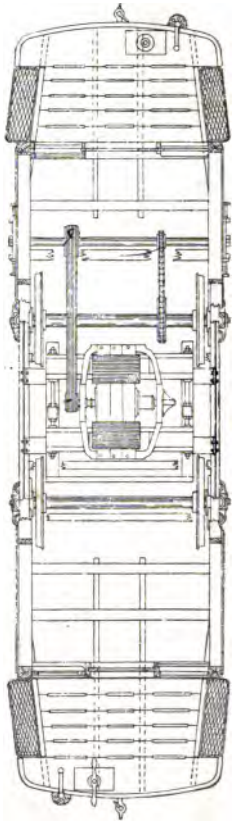


Schnitt A-B.

Fig. 62.



Aufriss.



Grundriss.

Fig. 60 und 61.

hinten zwischen die Axen gelegt. Die Axe des Induktors dieser Motoren liegt in der Mitte der Wagen parallel zu den Seitenwänden und überträgt ihren Umlauf auf die eine Radaxe durch Schraube ohne Ende und Zahnrad.

Von dieser Uebertragung behauptet Zacharias, dass nur 15% Kraftverlust eintrete, für gewöhnlich hat man von der Schraube ohne Ende höhere Verluste zu erwarten. Die günstigen Resultate sollen erreicht sein durch eine besonders steile Konstruktion der Schraube und vorzügliche Schmierung; es läuft nämlich das auf der Axe sitzende Zahnrad mit seiner unteren Hälfte in einem Oelgefässe.

Die Abweichung der Kraftregulirung von anderen Systemen ist noch besonders hervorzuheben. Auf jedem Vorplatz befindet sich ein Umschalter, welcher gestattet, den Strom aller hintereinander geschalteten Akkumulatoren in einen Motor zu senden, dann giebt es langsame Fahrt, oder in beide hintereinander geschaltete Motoren, um mittlere Fahrt zu erhalten, und endlich in beide parallel geschaltete Motoren, um besondere Kraftleistung zu erhalten.

Die Akkumulatoren werden $4^1/_2$ Stunden mit durchschnittlich 35 Amp. geladen, ebenso soll die Entladung im Mittel 35 Amp. betragen, doch wird bei besonderer Kraftentfaltung in Steigungen und beim Anfahren bis zu 50 Amp. erfordert. Die Entladung dauert 2 bis 3 Stunden je nach der Beanspruchung. Die von Zacharias aufgestellte Rentabilitätsrechnung beruht nicht auf Erfahrungssätzen, kann also hier übergangen werden.

Aehnliche Versuche sind auch anderwärts gemacht worden. Ich erwähne den in Australien seitens der Sandhurst and Eaglehawk Tramway Co. mit Reckenzaun's Wagen, welcher durch 2 Batterien à 17 Zellen à 160 Ampèrestunden, von einem Gesammtgewicht von 2 t mit einer Geschwindigkeit von 11 bis 13 km per Stunde, bei einem Verbrauch von 5 elektrischen P. S., 30 Passagiere befördern konnte und Steigungen von 1 zu 15 überwand bei einem 4fachen Kraftverbrauch.

Bei dem elektrischen Strassenbahnbetrieb in Hamburg handelte es sich von vornherein nur um Versuche, welche Huber während 8 Monate unternehmen wollte. Die Konstruktion des Wagens ist aus der beistehenden Darstellung (s. Fig. 60 bis 62) des grösseren der beiden Wagen ersichtlich. Auch hier sind die Akkumulatoren unter den Sitzen angebracht, in Holzkästen zu je 18 Zellen ge-

ordnet (Fig. 60). Die Zellen sind aus Hartgummi ohne Metallfütterung nach dem Modell 15 T von Huber. Die Kästen sind auf Schienen leicht nach Aufklappen der Schutzbleche ein- und auszuschieben. Der Motor (ein etwas veränderter Siemens'scher) liegt in der Mitte zwischen den beiden Radaxen, die Welle des Induktors parallel den Axen des Wagens (Fig. 61). Die Bewegung der Welle überträgt sich auf eine Zwischenaxe durch Riemen und von der Zwischenaxe durch Julien'sche Kette auf eine Radaxe. Kette wie Zahnrad laufen in einem Oelkasten. Die Veränderung an der Siemens'schen Cylinder-Dynamomaschine, welche bei dem zuerst gebauten kleinen Wagen angewandt wurde, bestand darin, dass erstens die zwei Paar Bürsten, welche bei Fahrtänderung umgelegt werden müssen, durch zwei federnde Kontakte ersetzt wurden, die bei Rück- und Vorwärtsbewegung gleich gut anliegen, und dass zweitens die Trommel, welche bei der zuweilen nöthigen Ueberanstrengung leicht sehr warm wird, durch einen langgestreckten Gramme'schen Ring ersetzt wurde.

Die Schaltungsweise der Zellen ist so, dass zunächst die Zellen jedes Kastens hintereinander geschaltet sind. Durch einfache Schleifkontakte werden die Kästen unter sich hintereinander geschaltet. Durch die auf jedem Vorplatz befindlichen Umschalter hat man nun die Möglichkeit 1) alle Zellen hintereinander an die Maschine zu legen, um grösste Kraftleistung zu erhalten; 2) die Zellen in 2 Gruppen unter sich parallel an die Maschine zu schalten, und 3) die Zellen in 4 Gruppen zu theilen, die unter sich parallel gelegt werden. So hat man 3 verschiedene Stromstärken. Endlich kann man die Zellen gänzlich ausschalten; und um bei starken Gefällen, respektive bei schnellem Anhalten die Bremsen zu sparen, kann man den Motor, welcher dann durch die Radaxe getrieben wird, zum Laden der Zellen benutzen; so gewinnt man einen Theil der verlorenen Energie wieder. Diese letztere Schaltungsweise ist natürlich nur von Nutzen, wenn es sich um ziemlich starke Gefälle auf längeren Strecken handelt. Auf der für diesen Betrieb ausgewählten Strecke kam z. B. eine solche Steigung von im Mittel 1 : 50 auf ca. 500 Meter vor. Die ganze Länge der Bahn ist 5,4 km, und bis auf zwei Theile von zusammen ca. 2 km Länge wechselt fortdauernd Steigung und Gefälle. Bei einer Probefahrt auf einer anderen Strecke, wo eine Steigung von 1 : 20 vorhanden ist, erhitzte sich der Motor des kleinen Wagens so stark, dass er beschädigt wurde, und daher

nahm Huber die erwähnte Veränderung des Induktors vor. Es wurde schliesslich auf jedem Perron am Umschalter noch die Einrichtung getroffen, dass auch rückwärts gefahren werden kann.

Gleichzeitig sind beide Wagen nur vom 23. November bis 25. December gelaufen, sonst immer nur einer der beiden. So lange die Verhältnisse normal waren, sind die Wagen gleichmässig gelaufen und haben pro 1 km Weglänge ca. 300 Volt-Amp.-St. gebraucht. Im December traten an einzelnen Tagen durch Schneeverwehungen und Einfrieren des Schneewassers in den Rillen der Bahn derartige Hindernisse ein, dass der Kraftverbrauch auf das dreifache stieg; da zeigten sich die Wagen den an sie gestellten Forderungen nicht gewachsen, und es kam häufiger vor, dass dieselben bei langen Steigungen schliesslich stecken blieben. Es ist daher auf solche Fälle bei der Konstruktion der Wagen Rücksicht zu nehmen. Huber hofft dies zu erreichen durch seine neuen positiven Platten, welche bei derselben Grösse wie die alten eine Kapacität von 120 Ampèrestunden haben sollen, während die alten nur 92 hatten, und durch Anbringung eines Doppel-Motors resp. zweier Motoren, die wie bei Reckenzaun für starke Leistung parallel zu schalten sind.

Die Ergebnisse dieser Fahrten für die Kostenberechnung sind nach Huber folgende. Der kleine Wagen hat im Ganzen 3190 km zurückgelegt, über welche sich die Messungsresultate erstrecken. Danach erfordern die Akkumulatoren, bei einer Abnutzung von ca. $2^1/_2$% für je 1000 km Bahnbetrieb, für 1 km 4 Pfennig. Die Betriebskraft für Laden, Dampfmaschine und Allem, was dazu gehört, kostet 6 Pfg. für 1 km, für Schmieren an dem Wagen und dem Motor etc. sind 4 Pfg. zu rechnen. Im Ganzen kostet der Betrieb also 14 Pfg. pro km oder, da das Gewicht des besetzten Wagens ca. 7 t ist, 2 Pfg. pro km und Tonne. Der Pferdebetrieb kostet lediglich an Unterhaltung, ohne Abnutzung etc. in dem sehr billigen Jahre 1887 pro km 16,4 Pfg. nach Angabe der Strassenbahn selbst.

Diese Zahlenresultate stimmen auch mit den Angaben von Hopkinson in seinem Vortrage über „The Bessbrook and Newry Tramway", welcher ebenfalls für 1 km und 100 kg ca. 7,8 Volt-Amp.-St. Betriebskraft findet. Für einen grossen Wagen mit 50 Passagieren stellen sich die Zahlen so, dass der Pferdebetrieb 21 Pfg., der Dampfbetrieb (bei der Hamburger Einrichtung, dass zwei grosse Wagen von einer Lokomotive gezogen werden) 14,6 Pfg.,

der elektrische Betrieb 14,5 Pfg. kostet pro Wagen-km. — Auch sind die Abnutzungszahlen für die Akkumulatorenplatten reichlich hoch bemessen; ich habe die Zellen nach achtmonatlichem Betrieb gesehen und bei den meisten keinerlei Beschädigung gefunden.

Auch Gadot hat eine Kostenberechnung speciell für den Betrieb der Pariser Strassenbahnen aufgestellt. Er unterscheidet drei Betriebsarten. In der ersten finden die Akkumulatoren ihren Platz unter den Sitzen des Wagens, der für 50 Personen Platz bietet, dann soll der Betrieb 40,6 Pfg. pro Wagen-km kosten. Ebenso theuer soll der Betrieb werden, wenn die Akkumulatoren auf einen mit dem Wagen verbundenen Tender gestellt werden. Dagegen würde sich die Einführung von Lokomotiven, d. h. besonderen Wagen für Akkumulatoren und Motor mit einem Platz für den Leiter der Lokomotive erheblich theurer stellen. Der bisherige Pferdebahnbetrieb stellt sich auf 44,9 Pfg. pro Wagen-km. Dazu würde noch der Vortheil durch den Verkauf der Ställe etc. kommen.

Thatsächlich sind in Paris mehrere Akkumulatoren-Betriebe ausgeführt. Da ist die Linie La Madeleine-Levallois, wo ein 50sitziger Wagen durch 108 Akkumulatoren der El. Pow. Stor. Comp., die nach Art des Huber'schen Systems geschaltet sind, mit einer normalen Geschwindigkeit von 11 km pro Stunde getrieben wird. Der Antrieb wird von einem Siemens'schen Motor und Seilübertragung auf die Radaxe geleistet. — Das System der Zahnradübertragung findet sich bei den Wagen, welche zwischen dem Industrie-Palast und dem Concordien-Platz durch Laurent-Cély-Akkumulatoren betrieben werden. Solcher Akkumulatoren hat jeder Wagen 64 in 2 Abtheilungen geordnet, die hintereinander oder parallel geschaltet werden können und dann 90 oder 45 Ampère liefern.

Viel Erfolg scheint die Trambahn in Lyon mit dem Akkumulatoren-Betriebe gehabt zu haben. Die Wagen für 40 Passagiere in einer Gesammtbelastung von 11 000 kg sind von 112 Faure-Sellon-Volkmar-Zellen mit einer Kapazität von 150 Amp.-St., welche unter den Sitzen angebracht sind, betrieben. Bei normaler Bahn war das Stromerforderniss 12 Amp., bei Steigungen bis zu 45 Amp. Diesem verschiedenen Bedarf kann durch 4 verschiedene Schaltungsarten Genüge geleistet werden.

Die Strassenbahn Haag-Scheveningen wird ebenfalls durch Akkumulator-Wagen befahren, und zwar verkehren 6 Wagen auf

der 5 km langen Strecke. Die Wagen sind von der Form der Berliner Versuche (s. p. 290), ruhen also auch auf 8 Rädern, jedoch wird nur der eine dieser Gestell-Wagen durch den Motor getrieben mittels Zahnradübertragung. 192 Julien-Zellen in 8 Abtheilungskasten liefern den Strom, welcher sowohl durch Parallel- und Hintereinanderschaltung wie durch Vorschaltwiderstände regulirt werden kann, und geben dem Wagen eine Geschwindigkeit von 20 km pro Stunde. Dabei reicht der Kraftvorrath der Zellen für 72 km Strecke aus. Das getriebene Gewicht ist 16 t, das Gewicht der Batterie ca. 4 t. Aus- und Einschieben der Zellenkasten geschieht in Zeit von 5 Minuten in der Ausgangsstation, und die Einschaltung der Zellen in den Stromkreis erfolgt automatisch durch Federkontakte. Grosse Geschwindigkeit und völlige Geräuschlosigkeit werden an den Wagen besonders gerühmt.

Eine sehr weitgehende Verwendung haben die Akkumulatoren-Wagen in England gefunden und zwar sowohl in der Form, wie die deutschen Versuche angestellt wurden mit Akkumulatoren unter den Sitzen der Personenwagen, wie auch mit dem System, dass die Akkumulatoren auf Tendern mitgeführt werden und endlich solche, wo eine elektrische Lokomotive den unveränderten gewöhnlichen Personenwagen zieht. Auch hier hat sich das letztere System wohl als das finanziell ungünstigste ergeben. Ueber die finanzielle Seite der Sache herrscht jedoch noch einiges Dunkel. Die General-Elec. Pow. and Traction Co. hat die Wagen auf der Barking-Linie zu einem festen Preise von 37,5 Pfg. für die Wagenmeile betrieben. Das hat ungünstige Ergebnisse gehabt, darum ist der Preis auf 46 Pfg. erhöht. Dass andererseits die Bahngesellschaften eine Vergrösserung des Betriebes planen, scheint für die Rentabilität zu sprechen. Auf der Barking-Linie laufen die Wagen seit 1889. Jüngeren Datums sind die Betriebe in Glasgow, Birmingham, Bristol und anderen Orten. Als Akkumulatoren werden neben denen der Elec. Pow. Stor. Comp. die von Jarman verwendet. Letztere legen ihre Probe auf der Linie Tooting-Clapham-Westminsterbrücke in London ab. Bei diesen Wagen ist auch der Jarman-Motor angewendet, welcher eine doppelte Armatur besitzt, von welcher der Erfinder behauptet, dass sie mehr Kraft liefere. Es sind nämlich 2 Anker auf der Axe zwischen 2 doppelpoligen Feldmagneten. Letztere sind mit Drahtlagen von verschiedenem Widerstand bewickelt, welche am Um-

schalter ein- und ausgeschaltet werden können, dadurch kann die Kraft ganz erheblich verstärkt werden.

Betriebe mit andern Akkumulatoren sind ebenfalls versucht oder in Dauerbetrieb übernommen; ich erwähne nur den Betrieb der 8 km langen Bahn in Indianapolis mit Julien-Zellen, die Waldbahn in Frankfurt mit Oerlikon-Akkumulatoren, die Versuche von Siemens & Halske mit Tudor-Zellen. Es ist der Betrieb der Strassenbahnen durch Akkumulatoren überall des regsten Interesses gewiss, aber zu einem abschliessenden Urtheil ist man noch nicht gelangt.

194. Auch Versuche, Lastwagen, Omnibus, Droschke etc. mit Akkumulatoren zu betreiben, sind schon verschiedentlich gemacht, zu dauernden Betrieben ist es jedoch noch nirgends gekommen. Für alle derartigen Fahrzeuge, welche nicht an ein bestimmtes Geleise gebunden sein sollen, sind die sonst möglichen elektrischen Betriebe ausgeschlossen und der mittels Akkumulatoren ist der allein mögliche. Ob derselbe wirthschaftlich brauchbare Resultate liefert, muss die Zukunft lehren. Eine grosse Schwierigkeit bieten die überaus verschiedenen Belastungen, welche der Motor bei solchen Fahrzeugen zu ertragen hat. Durch verschiedene Bremsversuche ist nachgewiesen, dass der Kraftbedarf beim Anlaufen auf geneigten Flächen für Strassenbahnen den fünffachen Kraftbedarf erreichen kann von dem bei gleichmässiger Fahrt auf horizontaler Strecke. Ausser durch die parallele Schaltung und Reihenschaltung der Akkumulatoren hat auch die oben erwähnte Konstruktion des Jarman-Motors die Aufgabe, den ausnahmsweise hohen Kraftbedarf zu liefern. Auch durch andere mechanische Mittel ist versucht worden, das Anlaufen zu erleichtern, z. B. durch eine Hemmschiene mit Federspannung, wie sie von der Albany-Railway-Company gebraucht wird. Da diese Hülfsmittel Schwierigkeiten bekämpfen, welche unabhängig von der Betriebskraft jedem System hinderlich sind, habe ich keine Veranlassung, hier näher darauf einzugehen.

E. Akkumulatoren zur Metallbearbeitung.

195. In einem andern Gebiete der Technik sind die Akkumulatoren bereits mit Nutzen eingeführt. Ich empfahl seiner Zeit die Ergänzung galvanoplastischer Anlagen durch Akkumulatoren-Batterien wesentlich aus zwei Gründen. Erstens ist für die Güte des Niederschlages die Konstanz des Stromes von grösster Bedeutung. Je gleichmässiger der Strom, um so gleichmässiger und fester der Niederschlag, das ist ein unumstösslicher Erfahrungssatz. Der Strom muss eine ganz bestimmte Stärke haben, wenn nicht der Niederschlag porös und ungleichmässig werden soll. Nun ist kein Hülfsmittel, so geeignet diesen Forderungen zu entsprechen, als die Parallelschaltung einer Batterie zur Maschine. Die Schaltung selbst ist durchaus der beim Zweileitersystem für Beleuchtung analog, bedarf also keiner weiteren Besprechung. Ein zweiter Grund ist die Ermöglichung eines Dauerbetriebes. Auch für das einzelne zu überziehende Objekt ist die Unterbrechung des Stromes vor der Beendigung des Ueberzuges schädlich. Es gewährt daher die Einschaltung einer Batterie, welche während des Betriebes der Maschine als Regulator wirken, während des Stillstehens der Maschine dagegen den Strom weiter liefern kann, auch für die Güte der Ueberzüge grosse Vortheile. Dass eine Ausdehnung des Betriebes auch auf die Nachtstunden einen finanziellen Erfolg bedingen wird, ist ohnehin anerkannt. Besonders auch in industriellen Unternehmungen, in welchen die Galvanoplastik nur als Theil des ganzen Betriebes auftritt, sind speciell für diesen Theil die Akkumulatoren zu empfehlen. So wird in der grossen Verlagsanstalt „Union“ in Stuttgart die galvanoplastische Anstalt durch Akkumulatoren mit Strom versehen. Eine Einrichtung, die sich auch schon an mehreren Orten bewährt hat.

196. Dagegen hat sich nach dem jetzigen Stande der Entwicklung das Metall-Löth- und Schweissverfahren früherer Jahre mit Gleichstrom nicht bewährt. Es waren besonders von Benardos Versuche im Grossen angestellt worden, um mit Hülfe von Akkumulatoren Metallplatten aneinander zu schweissen durch den Lichtbogen, anfänglich verwandte er den positiven Pol als beweglichen Theil, später verband er das Werkstück mit dem positiven Pol und liess die Kohle in der Hand des Arbeiters mit dem negativen Pol verbunden sein. Doch auch bei dieser richtigeren Schaltung

scheint das Verfahren auf Schwierigkeiten gestossen zu sein. Es verlautet wenigstens nichts mehr über eine Verwendung dieses Benardos'schen Verfahrens. Dagegen ist in neuerer Zeit ein abgeändertes Verfahren[1]) bekannt geworden und hat durch Herrn Coffin und Herrn Dr. Zerener Verbreitung gefunden. Danach wird das Werkstück selbst überhaupt nicht vom Strome durchflossen, sondern nur der Einwirkung eines Lichtbogens ausgesetzt. Der Lichtbogen wird zwischen zwei Kohlen erzeugt und die zu schweissende Stelle wird der Wärmewirkung durch Gegenüberstellung eines Magneten, der den Lichtbogen von sich abstösst, zugänglich. Bekanntlich war schon in den Jablochkoff-Lampen ein Magnet zur Fixirung des Lichtbogens angewendet, hier erhält der Lichtbogen durch den Magneten die Form einer Stichflamme. Die Wirkung lässt sich nicht nur durch die Stromstärke reguliren, sondern auch durch Verstellen des Eisenkerns in dem Elektromagneten. Es sind dabei die verschiedensten Formen vorgeschlagen für die verschiedenen Verwendungsarten. Unter anderen können die zu schweissenden Stücke in ein magnetisches Feld gelegt werden, und nachdem durch den Lichtbogen die entsprechende Temperatur erzeugt ist, werden die Kohlen zurückgezogen und der Strom durch die Elektromagnete geschickt, welche nun die Werkstücke gegeneinander drücken; respektive als Hammer und Ambos gestaltet die Werkstücke bearbeiten. Da zu diesem Verfahren auch eine sehr wechselnde Stromstärke erforderlich ist, sind zweifellos Akkumulatoren dabei wohl verwendbar.

Das Thomson'sche Verfahren zum Schweissen benutzt Wechselströme, kommt also für unsere Betrachtung nicht in Frage. Nur sei erwähnt, dass es mit viel Erfolg zu verschiedenen Zwecken Verwendung gefunden hat.

F. Akkumulatoren für Telegraphie.

197. Einen grossen Erfolg haben die Akkumulatoren in letzter Zeit auf dem Gebiete der Telegraphie errungen. Nachdem bereits im Jahre 1880 in New-York der Betrieb des Telegraphen-Amtes durch Dynamomaschinen mit Erfolg versucht war und verschiedene Städte Nordamerikas seither zum vollständigen

[1]) Elektr. Zeitschrift 1890, p. 553.

Maschinenbetrieb übergegangen sind, haben nun auch Versuche stattgefunden, die grosse Zahl primärer Zellen durch eine Akkumulatoren-Batterie zu ersetzen. Bekannt geworden sind besonders die Versuche von Higgins in London mit 210 Zellen der Elec. Pow. Stor. Comp., welche einen Strom von 35 Amp. lieferten, und die Einführung des Akkumulatorenbetriebes im Berliner Haupt-Telegraphen-Amt. Die Vorversuche sind bereits 1886 begonnen, und haben, seither fortgesetzt, die Tauglichkeit und Rentabilität des Betriebes mit Akkumulatoren dargethan. An der Hand der von den Vorstehern des Ingenieur-Bureaus in der E. T. Z. veröffentlichten Berichte über ihre Versuche fügen wir einige Angaben hier an, verweisen aber in Bezug auf die Einzelheiten, besonders die der Schaltung, auf die betreffenden Originalabhandlungen.

Bei dem ersten Probeversuch wurden 25 Tudor-Zellen im Ingenieur-Bureau aufgestellt, welche mit 7 Amp. geladen 50 Amp.-St. Aufnahmefähigkeit hatten. Ein siebenadriges Bleikabel führte den Strom zum Haupt-Telegraphen-Amt, wo 68 Leitungen mit Spannungs-Erforderniss von 34 Volt bis 80 Volt an die Sammler angeschlossen waren. Da die Zellen nur 10 Volt gaben, wurden für die 6 Leitungen zu 60 Volt 10 Kupferelemente, für die zu 80 Volt 30 solche primäre Zellen vorgeschaltet. Nachdem sich hier die volle Betriebssicherheit herausgestellt hatte, speciell auch nachgewiesen war, dass die Sammler für eine Zeit von 30 Tagen Strom genug zu liefern im Stande waren, während sie alle 10 Tage geladen wurden, ging man dazu über, am 30. August 1890 eine grosse Batterie von 120 Tudor-Zellen im Hauptamte selbst in Betrieb zu nehmen, welche von den Berliner Elektricitätswerken gespeist wird. Zu dem Zweck wurde die ganze Batterie in 3 Gruppen à 40 Zellen getheilt, von denen die eine nur als Aushülfsbatterie in Thätigkeit kommt, wenn die beiden andern geladen werden. Denn ein Laden dieser Zellen während des Arbeitens ist unthunlich, da der negative Pol der Leitungen des Elektricitätswerkes nicht an Erde gelegt werden darf. Um übrigens auch von dem Elektricitätswerk ganz unabhängig zu sein, ist die Möglichkeit vorgesehen, die Ladung vom Ingenieur-Bureau aus zu leisten. Es werden durch diese 80 hintereinander geschalteten Sammler nun ca. 6000 primäre Elemente ersetzt, indem sich nämlich zeigte, dass die Spannung der 80 Zellen auch für die Leitungen, welche bisher mit 200 Kupferelementen gespeist waren, genügte. Der

Strom der Akkumulatoren wurde nur als Arbeitsstrom, nicht für die Ruhestromleitung und Ortsstromkreise verwendet und zwar für 93 Leitungen mit Hughes- und 144 Leitungen mit Morse-Apparaten, von denen 40 resp. 14 unterirdisch verlegt waren. Die sehr günstigen Ergebnisse dieser Einrichtung haben weitere Versuche veranlasst. Der geringe innere Widerstand der Sammler macht sie besonders für Kabelleitungen geeignet, und gestattet nicht nur eine, sondern gleichzeitig mehrere Kabel mit einer solchen Batterie zu speisen. Für den Bedarf von Strom sind die gebräuchlichen Akkumulatoren aber viel zu gross. Es genügen Zellen sehr viel kleinerer Kapazität. Versuche mit solch kleinen Sammlern haben das interessante Resultat ergeben, dass es nicht nur technisch, sondern auch wirthschaftlich von Vortheil ist, unter gegebenen Bedingungen für den Betrieb des Amtes eine Sammlerbatterie aufzustellen und diese in Ermangelung mechanisch erzeugter Elektricität, durch Primärbatterien zu laden. Nach diesen Erfolgen ist nicht zu bezweifeln, dass demnächst alle grösseren Aemter, sei es zu Maschinenbetrieb, sei es zu Sammlerbetrieb übergehen werden.

Dass auch für Fernsprech-Aemter, für Haustelegraphie etc. ebenfalls der Akkumulator nicht nur ein passender, sondern auch vortheilhafter Ersatz der Primärzellen ist, haben Versuche Uppenborn's und vor allem die Einrichtung O'Connell's in Chicago dargethan. Bei dem Fortschreiten des Baues von Centralen ist daher die Hoffnung nicht unberechtigt, dass durch kleine Akkumulatorenbatterien in den Häusern und durch Aufstellung grösserer Batterien in den Telegraphen- und Telephon-Aemtern die häuslichen Einrichtungen, sowie der Verkehr mehr und mehr des Nutzens der elektrischen Erfindungen theilhaftig werden.

Namen-Register.

Allard, Prüfung der Faure-Zellen 199.
Alprovidge, Akkumulator 174.
Ampère, Theorie der Zersetzung 20.
Anderson, Akkumulator 168.
Andreoli, Bleischwammplatten 123.
Andrews, Dichtigkeit des Ozon 44. Antozon und Wasserstoffsuperoxyd 44.
Aron, Akkumulator 139. Die Chemie der Akkumulatoren 182. Bleisulfat auf den Platten 188. Nutzeffekt und Güteverhältnis 208.
d'Arsonval, Akkumulator 163.
Ash, Entdeckung der chemischen Wirkung des Stromes 2.
Aulinger, s. Streintz, Theorie der Akkumulatoren 192.
Avogadro, Umkehrung der Stromrichtung 92.
Ayrton, Untersuchung der chemischen Vorgänge im Akkumulator 185. Untersuchung der El. Pow. Stor.-Zellen 224. Zuschaltung von Zellen 256.
— u. Perry, Nutzeffekt der Akkumulatoren 199.

Bailhache, s. Commelin, Akkumulator 118. Untersuchung an Akkumulatoren 198.
Bailly, Elektroden für sekundäre Elemente 115.
Bandsept, Akkumulator 118.
Barber-Starkey, Akkumulator 146. Einfluss der Soda 186.
Barbier, Akkumulator 142.
Barnett, Akkumulator 174.
Barrier, Tourvieille u. Godeau, Elektrodock 129.
Basset, Akkumulator 127.
Beaumont, s. Fitz-Gerald, Akkumulator 130.
Becketoff, Aktiver Wasserstoff 46.
Becquerel, Theorie der Zersetzung 22. Elektrolyse binärer u. ternärer Verbindungen 34.
Beeman, Taylor u. King, Akkumulator 169.
v. Beetz, Einfluss der Elektroden auf die Gaspolarisation 84 u. 85. Einfluss der Erschütterung und Erwärmung 86.
v. Benardos, Schweissverfahren 298.
Benjamin, Akkumulatoren 163.
Berthelot, Antozon 45. Wärmetönung 171.
Berzelius, Theorie der chemischen Verbindungen 19. Elektrochemische Reihe 20.
Biggs, s. Beaumont, Akkumulator 130.
Biot, Nichtzersetzbarkeit des Wassers 13. Theorie der Zersetzung 15. Okklusion 87.
Blanc u. Co., Akkumulator 165.
Blanchard, Akkumulator 169.
Boccali, Brückenverzweigung bei Widerstandsmessung 211.
Böckmann, Construktion der Säule 8.
Boettcher, Akkumulator 164. Chemische Vorgänge im Akkumulator 199.
Bradley, Akkumulator 136.
Bréguet, Akkumulator 110.

Bright, Akkumulator 123.
Brugnatelli, Hydrogenisirte Metalle 65 u. 89. Schwammiges Silber 65 u. 91. Erklärung des Uebergangswiderstandes 69.
Brush, Erwärmung des Akkumulators 117. Akkumulator 134. Untersuchung seiner Zellen 235.
Buff, Elektrolyse 34. Gaspolarisation 84. Einfluss der Elektroden 85. Einfluss des Elektrolyts 86. Einfluss der Erschütterung 87.

Cabanyes, Elektrisches Boot 287.
de Calo, Akkumulator 122.
Cantor, Chemische Vorgänge im Akkumulator 194.
Carlin, Akkumulator 117.
Carlisle, s. Nicholson, Zersetzung 2 u. 4.
Caron, Akkumulator 174.
Carpenter, Akkumulator 150.
Carpentier, Akkumulator 113.
de Changy, Akkumulator 115 u. 127.
Chapmann, Elektrisches Boot 287.
Chompré, Zersetzung durch den Strom 23.
Clark, Akkumulator 168.
Clasu. Weyde, Akkumulator 154.
Clausius, Theorie der Elektrolyse 41. Stromarbeit 55.
Coffin, Schweissverfahren 299.
Cohne, Akkumulator 128.
Configliachi, Erklärung des Uebergangswiderstandes 69.
Commelin, s. Bailhache, Akkumulator 118. Untersuchung der Akkumulatoren 198.
Correns, Akkumulator 150.
Corsepius, Zellenschaltung 260.
Courmont, Akkumulator 171.
Crompton, s. Fitz-Gerald, Akkumulator 130.
Crova, Abhängigkeit der Polarisation von der Dichtigkeit, Druck, Temperatur und Erschütterung 83 u. 87. Okklusion 88.
Cruickshank, Metallniederschläge 6. Zersetzung concentrirter Säuren 10.
Cuthbert-Currie, Akkumulator 142.

Daniell, Zersetzung von Lösungen 14 u. 33. Zusammensetzung der Salze 20. Wanderung der Ionen 36. Polarisationsbatterie 95.
Davy, Wasserzersetzung 8. Chemie des Elementes 9. Zersetzung concentrirter Säuren 10. Getrennte Gasentwickelung 11. Theorie der Zersetzung 17 u. 25. Elektrische Theorie der Chemie 19. Wanderung der Ionen 36. Leitungsfähigkeit der Oxyde 66. Sauerstoffokklusion 89.
Desmazures, Akkumulator 118 u. 175.
Dietrich, Untersuchung der de Khotinsky-Akkumulatoren 234. Akkumulator als Regulator 271.
Drzewiecki, Bleisulfat 186.
Dujardin, Akkumulator 115.
Dun, Akkumulator 136.

Eckelt, Akkumulator 161.
Edison, Akkumulator 119.
Edmunds, Akkumulator 176.
Eickemeyer, Akkumulator 150.
Elieson, Akkumulator 116.
Elwell-Parker, Zellen 111. Untersuchung durch Preece 234.
Engler, Antozon gleich Wasserstoffsuperoxyd 44.
Entz, s. Justus, Akkumulator 169.
Epstein, Akkumulator 124.
Erman, Nichtzersetzbarkeit des Wassers 13. Wanderung der Ionen 36. Unipolare Leitung 65.
Ernst, Akkumulator 147.
Exner, Gaspolarisation 83.

Fabbroni, Chemische Wirkung der Kette 3, 6 u. 14.
Faraday, Experimente über die Zersetzung 25. Ansicht über den Strom 26. Theorie der Zersetzung 26. Bezeichnungsweise 27. Elektrolytisches Grundgesetz 27. Beobachtungsresultate 28. Theorie des Stromes 29. Sekundäre Erscheinungen bei der Zersetzung 30.
Farbaky u. Schenek, Akkumulator 148. Untersuchung der Zellen 227.

Faure, Akkumulator 105 u. 142. Streit um sein Patent 107.
Fechner, Theorie der Zersetzung 21. Uebergangswiderstand 68. Umkehrung der Stromrichtung 92.
Fierort, Akkumulator 169.
Finot, Bericht über die Akkumulatoren von Commelin etc. 198.
Fitz-Gerald, Akkumulatoren 130, 137, 169 u. 170. Chemie der Akkumulatoren 195. Angaben über die Lithanode-Zellen 239.
Flick, Akkumulator 168.
Föppl, Laden der Akkumulatoren mit Wechselstrom 267.
Foucroy, Wasserzersetzung 11.
Fournier, Akkumulator 173.
Frankland, Akkumulator 126. Theorie der Akkumulatoren 184.
French St. George, Akkumulator 169.
Frischen, das Boot „Elektra" 284.
Frölich, Brückenverzweigung 210. Widerstandsmessung 213.
Fromme, Einfluss der Elektroden auf die Polarisation 85.

Gadot, Strassenbahn 295.
Garassino, Akkumulator 117 u. 149.
Gardner, Akkumulator 140.
Gaugain, Einfluss der Elektroden auf Polarisation 85. Okklusion 87. Erholen der Zellen 87.
Gautherot, Polarisationsbeobachtung 60.
Gerald, s. Jones, Akkumulator 135.
Gérard, Versuche über die Julien-Zellen 233.
van Gestel, Akkumulator 162.
Gibson, Akkumulator 161.
Gilbert, Polarisation 5. Wasserzersetzung 6. Konstruktion der Säule 8.
Gladstone u. Triebe, Chemie der Akkumulatoren 178.
— u. Hilbert, Einwände gegen Frankland 185.
Gläsener, Akkumulator 115.
Gmelin, Theorie der Zersetzung 23. Wanderung der Ionen 36. Elektrisches Verhalten der Superoxyde 99.
Godeau, s. Barrier, Akkumulator 129.
Gouy, Okklusion 88.
Grotrian, Bewegungshindernisse für die Ionen 43.
Grotthuss, Theorie der Zersetzung 16.
Grout, s. Jones u. Sennet, Akkumulator 121.
Grove, Gaselement 90.
Gümpel, Akkumulator 174.

Hachette, Zersetzung durch den Strom 23.
Haddan, Akkumulator 174.
Häberlein, Nutzeffekt und innerer Widerstand 208.
Hagen, Akkumulator 152.
Hallwachs, Untersuchung der Schulze'schen Zellen 122. Nutzeffekt der Akkumulatoren 203. Abhängigkeit des Nutzeffekts von der Stromdichte 216.
Halpine, Torpedo 288.
Hartmann, Akkumulator 177.
Hatsch, Akkumulator 177.
Heidmann, Theorie des Stromes 30.
Heinz, Akkumulator 128.
v. Helmholtz, Bedeutung der Kontaktkraft 31. Kälteerzeugung im Chlorsilberelement 56. Einfluss der Erschütterung auf die Polarisation 87. Das Erholen der Zellen 87.
Helios, Thermoakkumulator 172.
Henrici, Polarisation durch schwache Ströme 71.
Henry, Zersetzung von Schwefelsäure 10.
Hering, Akkumulator 161.
Heyl, Akkumulator 170.
Higgins, Untersuchung der Brush-Zellen 235. Telegraphenbetrieb 300.
Hittorf, Kritik der Berzelius'schen Reihe 20. Wanderung der Ionen 36.
Holdrege, s. Johnson, Akkumulator 141.
Hollingshead, Akkumulator 172.
Hopkinson, Strassenbahn 294.
Hoppe, Uebergangswiderstand 59. Unipolarität der Gase 73 u. 74.

Nutzeffekt 202 u. 218. Das „Kochen" der Zellen 219. Kapazität und Rentabilität 241.
Hough, s. Fitz-Gerald, Akkumulator 170.
Howell, Akkumulator 177.
Huber, Akkumulator 146. Untersuchung seiner Zellen 239. Strassenbahn 292.
v. Humboldt, Wasserzersetzung 2. Polarisation 3 u. 59.

Jablochkoff, Akkumulator 173.
Jacobi, Sekundäre Ströme für Telegraphie 100.
Jamin, Aktivität des Wasserstoffs 46.
Jarman, Akkumulator 125. Strassenbahn 296.
Johnson, s. Holdrege, Akkumulator 141.
Jones, Akkumulator 115, s. Grout u. Fitz-Gerald, Akkumulator 135.
Joule, Wärmewerth des Daniell'schen Elementes 57.
Julien, Bleilegirung 146 u. 224. Untersuchung seines Akkumulators 232. Strassenbahn 290.
Justus, Entz u. Philipps, Akkumulator 169.

de Kabath, Akkumulator 112 u. 113.
Kalischer, Elektroden 128.
Kastner, Bleisuperoxyd 92.
Keïr, Passivität des Eisens 92.
Keith, Akkumulator 124.
Kennedy, Akkumulator 111.
de Khotinsky, Akkumulator 130. Untersuchung seiner Zellen 234.
King, s. Beemann, Akkumulator 169.
Kingzeff, Akkumulator 122.
Kirchof, Akkumulator 162.
Kittler, Gutachten über Akkumulatoren 261.
F. Kohlrausch, Bewegungshindernisse für die Ionen 43. Polarisation durch die Wechselströme 72.
R. Kohlrausch, Theorie der Elektrolyse 32.
W. Kohlrausch, Ueber Tudor-Zellen 137 u. 236. Theorie der Akkumulatoren 183. Untersuchung der Huber-Zellen 223.
Kornblüh, Akkumulator 139.
Kugel, Reinheit des Elektrolyts 253.

Lalande, Akkumulator 168.
Langhans, Akkumulator 171.
Lauber, Akkumulator 171.
Laurent-Cély, Akkumulator 119.
Laurie, Akkumulator 164.
Lea, Untersuchung der Lithanode-Zellen 239.
Leemann-Boller, Akkumulator 177.
Legay, Akkumulator 129.
Lenz, Bewegungshindernisse der Ionen 43. Polarisation und Uebergangswiderstand 73. Gaspolarisation 75 u. 83. Einfluss des Elektrolyts 86.
Lescuyer, Akkumulator 138.
Liardet, Akkumulator 174.
Lodge, Theorie der Zellen 181.
Lorrain, Akkumulator 128.
Ludlow, Akkumulator 175.
Lunel, Akkumulator 164.
Luvini, Leitungsfähigkeit der Gase 74.

Magnus, Theorie der Elektrolyse 34 u. 41.
Main, Akkumulator 176.
Marianini, Uebergangswiderstand der Zwischenplatten 67.
v. Marum, Zersetzung durch Reibungselektricität 15.
Marx, Akkumulator 171.
Massey, Zugbeleuchtung 274.
Meidinger, Wasserstoffsuperoxyd 45.
Menges, Akkumulator 142.
Meritens, Akkumulator 111.
Meserole, Akkumulator 175.
Meyer, s. Seubert, Tabelle der Aequivalentgewichte 50.
Michalke, Nutzeffekt 208.
Miller, Sekundäre Wirkung der Zersetzung 33.
Monge, Theorie der Wasserzersetzung 11.

Monnier, Akkumulator 119.
Montaud, Akkumulator 175.
Mori, Akkumulator 128.
Müller, J., Kommutator 82 u. 108.
Müller (Kohlscheid), Akkumulator 137.
Müller, H., Zellenschalter 257. Schaltung 262.
Müthel, Akkumulator 171.
Muirhead, Akkumulator 168.

Nasse, Antozon und Wasserstoffsuperoxyd 44.
Naumann, Tabelle der Wärmetönung 220.
Neumann, Akkumulator 175.
Nevins, Bleilegirung 145.
Nicholson u. Carlisle, Wasserzersetzung 2 u. 4. Polarisation, Zersetzung von Lösungen 5.
Nobel, Das Schiff Spark 286.
Nobili, Bildung von Bleisuperoxyd 95.
Nordmann, Nutzeffekt der Akkumulatoren in Centralen 219.

Obermayer, Untersuchung der de Khotinsky-Zellen 234.
Ohm, Uebergangswiderstand 70. Gegenspannung 71. Gesetz 74.
Osann, Aktivität des Wasserstoffs 46.

Parnell, Einfluss des Elektrolyts auf die Polarisation 86.
Parrot, Oxydation des Wassers 12.
Patten, Laden mit Wechselstrom 267.
Perry, s. Ayrton, Nutzeffekt 199.
Pepper, Akkumulator 154.
Peyrusson, Akkumulator 168.
Pfaff, Wasserzersetzung 11. Uebergangswiderstand 70. Umkehrung der Polarität 92.
Pfeiffer, Akkumulator 123.
Phillippart, Akkumulator 174.
Philipps, s. Justus, Akkumulator 169.
Picon, Laden mit konstanter Spannung 197.
Pieper, Akkumulator 171.
Pilleux, Akkumulator 122.
Pitkin, Akkumulator 113.
Planté, Sekundäres Element 100. Theorie 101. Zweite Form der Zellen 102. Anwendung von Salpetersäure 114.
Poggendorff, Kritik der chemischen Theorie 31. Uebergangswiderstand 71. Wippe für Polarisation 80. Gaspolarisation 83. Okklusion 96.
Pollak, Akkumulator 119. Grubenlampe 281.
Porret, Nichtzersetzbarkeit des Wassers 14.
Pouillet, Theorie der Zersetzung 22. Wanderung der Ionen 36.
Prechtl, Uebergangswiderstand und unipolare Leitung 70.
Preece, Untersuchung der Elwell-Parker-Zellen 234.
Prescott, Untersuchung der Julien-Zellen 232.

Quincke, Elektrolyse 36.

Raoult, Gaspolarisation 85.
Reckenzaun, Akkumulator 126. Untersuchung seiner Zellen 231. Elektrisches Boot 282. Strassenbahn 290.
Reinhold, Zersetzung der Metalle 10.
Reynier, Akkumulatoren 120 u. 142. Prüfung der Blanc-Zellen 166. Ueber die Faure-Zellen 201.
Riffault, Theorie der Zersetzung 23.
Ritter, Oxydation im Element 3. Theorie der Chemie 4. Wasserzersetzung 6. Metallfällung 6. Theorie der Kette 7. Konstruktion der Säule 8. Spannungsgesetz 8. Theorie der Zersetzung 10. Die Zersetzung als Maass der Stromstärke 13. Zersetzung durch Reibungselektricität 14. Polarisation 60. Ladungssäule 61. Erholen der Elemente 62. Theorie der Ladungssäule 63. Leitungsfähigkeit der Oxyde 66. Okklusion 87. Tellurwasserstoff 91.
de la Rive, Theorie der Zersetzung 22 u. 34. Gaspolarisation 83. Umkehrung der Stromrichtung 94. E. M. R. des Bleisupuroxydes 95.

Roberts, Akkumulator 171.
Robertson, Einwände gegen Frankland 185.
Root, Okklusion 88.
Ross, Nutzeffekt der Akkumulatoren 217. Die Centrale Barmen 265.
Rousse, Akkumulator 167.
Rühlmann, Theorie der Akkumulatoren 191. Die Zellen der El. Pow. Stor. Comp. 223.
Ruhland, Antimonwasserstoff 91.

Salomons, Chemie der Akkumulatoren 196.
Sarney, s. Alprovidge, Akkumulator 174.
Saweljew, s. Lenz, Gaspolarisation 75.
Schenek, s. Farbaky, Akkumulator 148. Angaben über seine Zellen 228. Aufstellung und Behandlung der Akkumulatoren 250.
Schönbein, Ozon 43. Antozon 45. Theorie der Elektrolyse 46. Haloidverbindungen 48. Theorie des Stromes 51. Polarisationsstrom 76. Bleisuperoxyd 95.
Schönemann, Akkumulator 175.
Schoop, Akkumulator 157.
Schröder, Berechnung der Grösse einer Batterie für eine Centrale 268.
Schulze, Akkumulator 121.
Schweigger, Theorie der chemischen Wirkung 21.
Scott u. Sisling, Zellenschaltung 260.
Sellon, s. Volckmar, Akkumulator 142.
Sennet, s. Jones, Akkumulator 121.
Seubert, s. Meyer, Tabelle der Aequivalente 50.
Shippey Brs., Akkumulator 169.
v. Siemens, Strassenbahn 288 u. 297. Boot Elektra 284.
Simon, Wasserzersetzung 9 u. 11. Wanderung der Ionen 36.
Sinsteden, Okklusion des Wasserstoffs 89. Bildung von Sekundärelementen 97.
Smith, Elektroden 119.
Somzée, Akkumulatoren 126. u. 140.
Starr, Akkumulatoren 169.
Steller, Grubenlampe 281.
Stephan, Bewegungshindernisse für die Ionen 43.
Strecker, E. M. K. des Superoxyds 189. Chemie der Akkumulatoren 197.
Streintz, Bildung von Sulfat und Okklusion 193.
— u. Neumann, E. M. K. des Superoxyds 189 u. 215.
— u. Aulinger, Theorie der Akkumulatoren 192.
Sulzer, Geschmacksempfindung durch den Strom 2.
Sulton, Akkumulator 167.
Svanberg, Gaspolarisation 85.
Swan, Akkumulator 120.
Swinburne, Essigsäure zur Formirung 111. Benutzung von Soda 147.

Tait, Dichtigkeit des Ozons 44.
Tamine, Akkumulator 174.
Taylor, s. Beemann, Akkumulator 169.
Thenard, s. Foucroy, Wasserzersetzung 11.
Thompson, Chemie der Akkumulatoren 195.
Thomsen, J., Wärmetönung 57 u. 220.
Thomsen, E., Schweissverfahren 299.
Thomson, W., Thermoelektrisches Aequivalent chemischer Prozesse 50. Theorie der Akkumulatoren 181.
Tollinger, Polarisation durch Wechselströme 72.
Tommasi, Akkumulator 110 u. 162. Elektrolyse des Wassers 181.
Tourvieille, s. Barrier, Akkumulator 129.
Tribe, Akkumulator 138, s. Gladstone, Theorie der Akkumulatoren 178.
Trouvé, Elektrisches Boot 284.
Tudor, Akkumulator 136. Untersuchung der Zellen 236.
Turettini, Unterstationen mit Akkumulatoren 268.

Uppenborn, Brückenverzweigung 212. Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke 213. Rentabilität der Akkumulatoren 241. Zellenschalter 256. Gutachten über Akkumulatoren 261. Betriebskostenersparung 264. Zugbeleuchtung 278. Fernsprechbetrieb 301.

Vauquelin, s. Foucroy. Wasserzersetzung 11.
Vogel, Akkumulator 177.
Volckmar, Gitter für Elektroden 108. Zellen 142.
Volta, Säule 1. Brief an Banks 4. Brief an Barth 8. Theorie der Ladungssäule 64.
Vorsselmann de Heer, Polarisation durch momentane Ströme 73. Gaspolarisation 83.

Waddington, Elektrisches Boot 287.
v. Waltenhofen, Thermoakkumulator 172. Verhältniss von Ladung und Entladung 218. Wärmetönung 220. Untersuchung der Zellen von Farbaky u. Schenek 227, von Reckenzaun 231, von Julien 232.
Watt, Akkumulator 127.
Weber, Gutachten über Akkumulatoren 261.
Weber (Neufchâtel), Untersuchung der Huber-Zellen 239.
Weber (München), Messungen mit Akkumulatoren 245.
Wernicke, Wasserstoffsuperoxyd 188.
Weyde u. Clas, Akkumulatoren 154.
Wetzlar, Passivität des Eisens 92.
Wheatstone, Bleisuperoxyd 95.
Wiedemann, Wanderung der Ionen 36. Widerstand des Elektrolyts 43. Theorie der Elektrolyse 48. Concentrationsänderung 49. Theorie des Stromes 53. Okklusion des Wasserstoffs 88.
Wietlisbach, Polarisation durch Wechselströme 72.
Williams u. Howell, Akkumulator 174.
Wilson, Zersetzung von Zink- und Kupferspänen 10.
Winkler, Akkumulator 160.
Witte, Spannungserhöhung des Ladestromes 271.
Wollaston, Zersetzung durch Reibungselektricität 14.
Woodhouse u. Rawson, Akkumulator 125.
Woods, Akkumulator 121.
Woodward, Akkumulator 118.
Worms, Akkumulator 129.

Yorke, Laden mit Wechselstrom 267.

Zacharias, Untersuchung der Zellen der El. Pow. Stor. Comp. 222. Strassenbahn 291.
Zédé, Elektrisches Boot 287.
Zenger, Akkumulator 177.
Zerener, Akkumulator 177. Schweissverfahren 299.
Zierfuss, Akkumulator 176.

89089716815

B89089716815A

89095025995

B89095025995A

The HF Group
Indiana Plant
T 060419 G 6 01
7/20/2006

89095025995

b89095025995a